

SÉRIE A, N° 1985

N° D'ORDRE :

2852

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

YVETTE WORMSER

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES SUBSTITUTIONS DE RADICAUX
SOUS L'ACTION D'ACIDES DANS LES PENTAMMINES
ET LES TÉTRAMMINES DU COBALT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

21 AVRIL 1942

Soutenues le

1942 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL..... *Président.*

M. GUICHARD... } *Examinateurs.*
AUDUBERT..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1942

SÉRIE A, N° 1985

N° D'ORDRE :

2852

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

YVETTE WORMSER

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES SUBSTITUTIONS DE RADICAUX
SOUS L'ACTION D'ACIDES DANS LES PENTAMMINES
ET LES TÉTRAMMINES DU COBALT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1942 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL.....	<i>Président.</i>
M. GUICHARD...	} <i>Examineurs.</i>
AUDUBERT.....	

PARIS

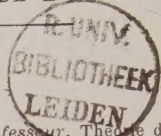
MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1942

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS



MM.
Doyens honoraires ... { M. MOLLIARD.
 C. MAURAIN.
Doyen..... P. MONTEL, *Professeur*, *Théorie des Fonctions*.

<i>Professeurs honoraires.</i>	{	H. LEBESGUE.	MOLLIARD.	CAULLERY.
		Léon BRILLOUIN.	LAPICQUE.	E. CARTAN.
		PÉCHARD.	G. BERTRAND.	E. BOREL.
		AUGER.	Ch. FABRY.	A. COTTON.
		DANGEARD.	Léon BERTRAND.	J. DRACH.
		LESPIEAU.	WINTREBERT.	M. GUICHARD.
		VESSIOT.	DUBOSQ.	M ^{me} RAMART-LUCAS.
		PORTIER.	BOHN.	LABROUSTE.
			RABAUD.	

PROFESSEURS

Charles PÉREZ....	† Zoologie.	PÉRES.....	Mécanique rationnelle.
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	HACKSPILL.....	† Chimie minérale.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique aéronautique.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
A. DENJOY.....	† Géométrie supérieure.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY.....	† Mécanique analytique.
G. BRUHAT.....	† Physique	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	† Enseignement de Physique.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Ra- dioactivité.	DUPONT.....	† Théories chimiques.
A. DUFOUR.....	† Physique (P. C. B.).	VALIRON.....	† Calcul différentiel et in- tégral.
L. DUNOYER.....	† Chimie-Physique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
M. JAVILLIER.....	† Chimie biologique.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.).
Henri VILLAT....	† Mécanique des fluides et applications.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Ch. JACOB.....	† Géologie.	VAVON.....	† Analyse et mesures chi- miques.
P. PASCAL.....	† Chimie générale.	G. DARMOIS.....	Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
M. FRÉCHET.....	† Calcul des probabilités et Physique Mathématique.	CHATTON.....	† Biologie maritime.
E. ESCLANGON....	† Astronomie.	AUBEL.....	Chimie biologique.
H. BEGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
Foch.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	M ^{me} JOLIO-CURIE.	Physique générale et Ra- dioactivité.
PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
De BROGLIE.....	† Théories physiques.	CABANNES.....	† Recherches physiques.
CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.	GRASSÉ.....	† Zoologie. Évolution de êtres organisés.
PRENANT.....	† Anatomie et Histologie comparées.	PRÉVOST.....	† Chimie organique.
VILLEY.....	Mécanique physique et ex- périmentale.	BOULIGAND.....	Mathématiques.
COMBES.....	† Physiologie végétale.	CHAUDRON.....	Chimie (P. C. B.).
GARNIER.....	† Application de l'analyse à la géométrie.	WYART.....	Minéralogie.
		TEISSIER.....	Zoologie.
		MANGENOT.....	Biologie végétale (P.C.B.).
		P. AUGER.....	Physique.
		MONNIER.....	Physiologie générale.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK

A MES PARENTS

A MON MAITRE

M. LE PROFESSEUR P. JOB

*Hommage de vive gratitude
et de respectueux attachement.*

ÉTUDE DE QUELQUES SUBSTITUTIONS DE RADICAUX SOUS L'ACTION D'ACIDES DANS LES PENTAMMINES ET LES TÉTRAMMINES DU COBALT

Par YVETTE WORMSER

INTRODUCTION

La stabilité des solutions de sels complexes que peut former un métal varie suivant les différentes séries auxquelles ces complexes appartiennent. On a d'assez nombreuses données au sujet de la stabilité de leurs solutions dans l'eau pure ; ainsi en ce qui concerne les ions complexes du type acido, dans lesquels un ou plusieurs radicaux acides sont dissimulés à leurs réactifs, on sait que certains de ces radicaux sortent de l'ion complexe et y sont remplacés par des molécules d'eau, ce qui forme des hydrines ou ions du type aquo (ou roséo). Cette réaction donne souvent lieu à un équilibre ; la détermination de la vitesse de réaction ou de la constante d'équilibre permettent une étude quantitative de la stabilité d'un complexe par rapport à l'eau. De nombreux mémoires ont été publiés sur cette question. De même la réaction inverse, transformation d'un sel aquo en

sel acido sous l'action d'un acide, a souvent été étudiée ⁽¹⁾.

On a ainsi observé que les cations du type acido perdent d'autant moins facilement leurs radicaux dissimulés que ceux-ci forment des acides plus faibles ; par exemple les sels oxalato sont beaucoup plus stables en solution que les sels chloro.

Cependant un complexe considéré comme très stable vis-à-vis de l'eau peut se transformer facilement en présence d'un acide, même dilué.

On sait qu'il se produit dans certains cas des transformations de cet ordre ; elles permettent de passer d'une série de sels à une autre et sont employées pour préparer différents complexes, mais ce sont toujours des procédés assez empiriques, et on ignore les réactions qui ont pu s'accomplir.

Il peut donc sembler intéressant d'étudier l'action des acides sur les complexes du type acido, et d'observer s'il se produit une substitution directe d'un radical à l'autre à l'intérieur du complexe, ou si les seules réactions effectives se font par l'intermédiaire du sel aquo.

Cette étude peut se faire soit en considérant simplement les transformations de la phase solide, soit en suivant la réaction dans le milieu liquide.

Examinons d'abord la première méthode, c'est-à-dire l'étude de la transformation d'un solide en présence d'une solution acide. Elle est d'emploi assez commode, l'analyse d'un précipité étant en général facile, mais elle ne permet pas de suivre le processus de la transformation, la réac-

(1) Les principaux travaux publiés sur ces transformations dans les complexes du cobalt sont les suivants :

WERNER et MIOLATI. *Z. phys. Chem.*, **21** (1896), 235.

LAMB et MARDEN. *J. Am. Chem. Soc.*, **33** (1911), 1873.

LAMB et SIMONS. *J. Am. Chem. Soc.*, **43** (1921), 2188.

BRÖNSTED. *Z. phys. Chem.*, **122** (1926), 383.

BRÖNSTED et LIVINGSTON. *J. Am. Chem. Soc.*, **49** (1927), 435.

BRULL. *C. R.*, 202 (1936), 1584.

J. P. MATHIEU. *Bull. Soc. Chim.*, **3** (1936), 2121.

tion se faisant évidemment en solution. En effet plusieurs composés se forment dans la liqueur, et ce qu'on obtient finalement, c'est la précipitation du corps dont le produit de solubilité est atteint le premier; il est sans doute téméraire d'en tirer une conclusion sur les stabilités relatives de ces corps. On verra d'ailleurs plus loin que des sels de constitution analogue peuvent donner lieu à des transformations différentes.

Benrath a examiné ce type d'évolution dans le cas des sulfates de chloro-pentammine du cobalt et du chrome en présence d'acide sulfurique, mais il n'a constaté qu'une transformation des sels en sulfates acides de la même série⁽¹⁾.

On peut rattacher à cette méthode un travail de Schramm⁽²⁾: cet auteur a étudié l'action des acides oxalique et malonique sur les cobalti-tétrammynes, par analyse des cristaux qui se déposent dans un mélange de la tétrammine et de l'acide, dissous et concentré; il a obtenu ainsi dans la plupart des cas le complexe oxalato, et n'a pu obtenir le sel malonato qu'à partir de carbonato-tétrammynes. On manque de données relativement à la solubilité des sels malonato, mais en ce qui concerne les préparations de sels oxalato, ces résultats peuvent s'interpréter par le fait que les sels oxalato obtenus sont très peu solubles à côté des sels primitifs et des hydrines correspondants.

L'étude du solide ne peut donc que confirmer des résultats obtenus par une autre méthode. A elle seule, elle ne permet pas de déterminer les réactions qui se sont accomplies.

Pour comparer la stabilité des différents complexes, il est plus intéressant de suivre la réaction en solution. Les méthodes utilisées dans ce but seront exposées au moment de leur emploi. J'ai suivi l'action de quelques acides sur

(¹) *Z. anorg. Chem.*, **151** (1926), 343 et **177** (1928), 286.

(²) *Z. anorg. Chem.*, **180** (1929), 161.

différentes acido-pentammines et tétrammines du cobalt, en examinant les transformations des sels solides et en étudiant l'évolution des solutions.

Cette étude a été effectuée dans les laboratoires de Chimie B et C, à la Sorbonne, sous la direction de M. le professeur P. Job. Je dois à mon maître d'avoir pris goût à la recherche, et d'avoir pu, grâce à ses conseils judicieux et à sa bienveillance inlassable, achever ce travail, qu'il a inspiré. Qu'il veuille bien trouver ici un témoignage sincère de ma reconnaissance.

CHAPITRE PREMIER

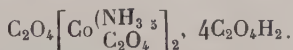
ACTION DE L'ACIDE OXALIQUE SUR LES SELS DE CHLORO-PENTAMMINE

Dosage du radical oxalique libre ⁽¹⁾.

Pour déterminer si le radical oxalique est dissimulé entièrement ou en partie dans l'ion complexe, j'ai suivi par des mesures de conductibilité la précipitation de l'oxalate d'argent formé par addition de volumes connus de nitrate d'argent ⁽²⁾. Le point anguleux obtenu correspond à la fin de la précipitation des ions $C_2O_4^{--}$ libres.

Pour augmenter l'insolubilité de l'oxalate d'argent formé et obtenir un angle d'intersection plus net, il est bon d'ajouter de l'alcool à la liqueur. La quantité d'alcool à employer est d'ailleurs limitée par la solubilité dans le mélange d'eau et d'alcool du composé à analyser; on obtient en général de bons résultats par addition à la solution à étudier d'un égal volume d'alcool. Pour la première branche (précipitation de l'oxalate d'argent), on doit attendre quelques minutes pour faire la mesure après chaque addition de NO_3Ag , la précipitation étant assez lente.

Voici à titre d'exemple le résultat obtenu par cette méthode dans le cas de l'analyse de l'oxalate oxalato acide



⁽¹⁾ *G. R.*, 206 (1938), 109

⁽²⁾ Les produits solides décrits dans ce chapitre ne contiennent pas d'ions Cl^- libres, ce qui se vérifie facilement par addition de nitrate d'argent à une solution fraîche du sel étudié, faiblement acidifiée par NO_3H .

Pour un poids de 0,0051 g. de sel, les mesures sont représentées par le tableau et la figure suivants, le titre du nitrate d'argent étant 0,0993 N.

Conductibilités (en unités arbitraires)	Volumes de NO_3Ag
230,0	0 cm^3
242,2	0,1
251,6	0,2
261,0	0,35
275,5	0,5
305,5	0,65
358,7	0,85
404,5	1
459,9	1,2
515,2	1,4

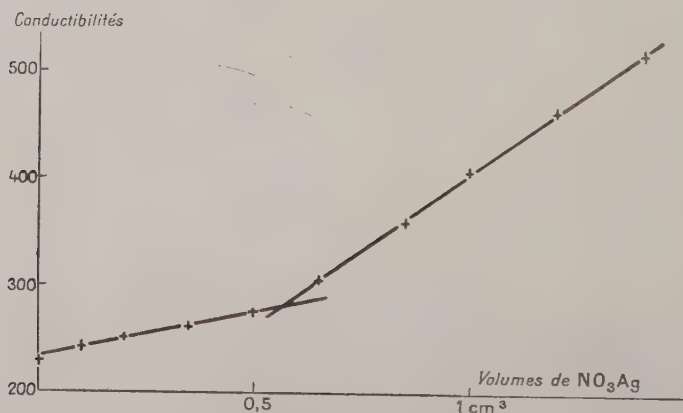


Fig. 1.

Le point anguleux correspond à 0,56 cm^3 de NO_3Ag 0,0993 N. On a donc :

$$\text{C}_2\text{O}_4 \text{ libre } 0/0 = \frac{88 \times 0,56 \times 0,0993}{2 \times 10 \times 0,0051} = 47,98.$$

La proportion théorique pour ce sel est de 48,24 C_2O_4 0/0 libre.

Quand la liqueur à analyser contient, à côté de $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$, des

ions Cl^- libres, comme ce sera le cas dans l'étude des solutions, il est évident qu'on précipite également du chlorure d'argent par cette méthode et qu'on dose ainsi la somme des équivalents libres $\text{Cl}^- + \text{C}_2\text{O}_4^{--}$.

A. — ACTION DE L'ACIDE OXALIQUE
SUR L'OXALATE CHLORO SOLIDE

I. — Formation de sel chloro acide.

L'oxalate de chloro-pentammine neutre $\text{C}_2\text{O}_4\left[\text{Co}\begin{smallmatrix}(\text{NH}_3)_5 \\ \text{Cl}\end{smallmatrix}\right]$ est à peu près insoluble dans l'eau et se prépare facilement par double décomposition ⁽¹⁾. En présence d'une solution d'acide oxalique il devient très soluble. La phase solide en excès, à la température ordinaire se transforme immédiatement en sel acide, à partir d'une concentration de 5 o/o en $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Jusqu'à une concentration en acide de 7 o/o, on obtient le composé $\text{C}_2\text{O}_4\left[\text{Co}\begin{smallmatrix}(\text{NH}_3)_5 \\ \text{Cl}\end{smallmatrix}\right], 2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$ qui cristallise sous forme d'aiguilles violettes.

	Moyenne des analyses	Théorie
C_2O_4 o/o total	56,68	56,71
C_2O_4 o/o extérieur	55,38	56,71
Cl o/o	7,66	7,63
Co o/o	13,04	12,67

Si on dissout l'oxalate chloro neutre à chaud dans une solution assez concentrée d'acide oxalique, le sel acide cristallise par refroidissement de la solution ; on l'obtient facilement par cette méthode.

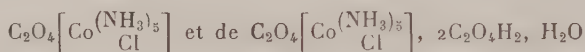
Au-dessus de 7 o/o en acide oxalique, les résultats des dosages étant variables, j'ai appliqué la méthode des restes dans le cas de deux mélanges et j'ai obtenu ainsi deux droi-

⁽¹⁾ JORGENSEN, *J. prakt. Chem.* [2], 18 (1878), 238.

tes divergentes ⁽¹⁾ ; or il est peu vraisemblable que dans un domaine de concentration aussi restreint ⁽²⁾, il se soit formé plusieurs autres sels acides ; ce fait est probablement dû plutôt à une transformation de l'ion complexe et sera expliqué plus loin.

Dans une solution saturée en acide, à froid, j'ai obtenu la précipitation d'un sel neutre hydraté qui s'effleurit rapidement à l'air en donnant l'oxalate chloro neutre anhydre.

Dans le cas où il y a peu d'acide oxalique en solution en présence d'une forte proportion d'oxalate neutre solide, il est évident que la formation du sel acide pourra être incomplète et qu'on aboutira à des mélanges en proportions variables de



Pour vérifier qu'il s'agit bien de mélanges de ces deux sels, on peut représenter sur un graphique les produits obtenus, en portant en abscisse leur proportion de Cl et en ordonnée leur proportion de C_2O_4 ; les points représentatifs de ces mélanges devront se trouver sur le segment de droite LM joignant les points correspondant au sel neutre et au sel acide (fig. 2).

On peut, en triant les solides déposés ⁽³⁾, obtenir pour une même préparation plusieurs mélanges de composition diffé-

⁽¹⁾ *Résultats d'analyses :*

	Liquide	Reste
Mélange I : C_2O_4 o/o . . .	6,67	31,35
Cl o/o. . . .	0,13	3,63
Mélange II : C_2O_4 o/o . . .	10,09	24,95
Cl o/o. . . .	0,11	1,85

⁽²⁾ On est en effet limité par la solubilité de $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, qui n'est que de 10 o/o environ, à la température ordinaire.

⁽³⁾ On peut séparer en partie le sel le plus fin, violet foncé, qui est en général de l'oxalate chloro neutre non transformé, des cristaux plus gros et plus rouges qui ont pu se déposer dans la liqueur, ou bien trier à la pince les plus gros cristaux, différant de forme et de couleur les uns des autres.

rente et même quelquefois séparer complètement un corps pur. On obtient ainsi les résultats suivants :

Mélange A (obtenu à partir d'une solution à 5 o/o en acide oxalique) :

Composition des sels séparés (points A du diagramme)	$\left\{ \begin{array}{l} 1) \text{ Sel acide pur.} \\ 2) \text{ Mélange de sel} \\ \text{acide et de sel} \\ \text{neutre} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34,60 \text{ C}_2\text{O}_4 \text{ o/o} \\ 13,09 \text{ Cl o/o} \end{array} \right.$

Mélange B (obtenu à partir d'une solution saturée d'acide oxalique) :

$\left\{ \begin{array}{l} 1) \text{ Mélange des} \\ \text{deux sels riche} \\ \text{en sel acide} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 54,78 \text{ C}_2\text{O}_4 \text{ o/o} \\ 8,52 \text{ Cl o/o} \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} 2) \text{ Mélange riche} \\ \text{en sel neutre} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 36,26 \text{ C}_2\text{O}_4 \text{ o/o} \\ 12,86 \text{ Cl o/o} \end{array} \right.$

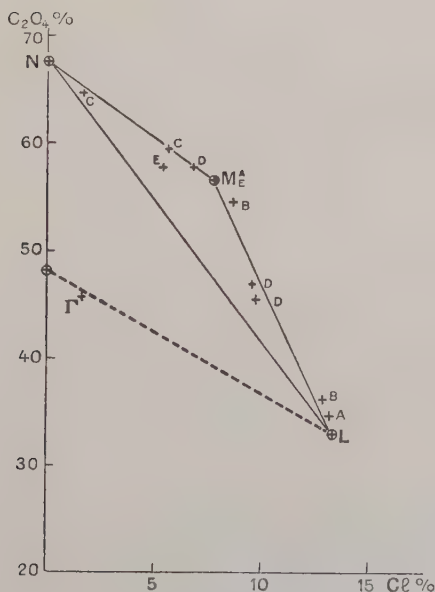


Fig. 2.

II. — Formation d'oxalate oxalato.

Jusqu'ici on n'a donc pas observé de transformation à l'intérieur du noyau complexe, et on a toujours eu affaire au même cation chloro-pentamminé. Cependant, au bout de quelque temps, il se produit une transformation plus profonde du solide. Ainsi dans une solution à 50/o en $C_2O_4H_2$, le solide analysé au bout de 3 mois a la composition suivante :

C_2O_4 0/o total, 67,04; C_2O_4 0/o extérieur, 47,97; Cl, 0.

C'est donc un oxalate oxalato acide. Il correspond à la formule $C_2O_4 \left[Co \left(\begin{smallmatrix} C_2O_4 \\ (NH_3)_5 \end{smallmatrix} \right)_2 \right]_2, 4C_2O_4H_2$ (C_2O_4 0/o total : 67,54. C_2O_4 0/o extérieur : 48,24) et a été obtenu par Jorgensen par action de l'acide oxalique sur l'oxalate roséo (1).

Le radical oxalique a donc remplacé le chlore à l'intérieur de l'ion complexe, réaction évidemment due à une transformation antérieure de la solution.

En triant comme précédemment les différents produits, on constate, quand la transformation en sel oxalato n'est pas totale, que les points correspondants du graphique sont cette fois intermédiaires, soit entre le sel acide et le sel oxalato, soit entre les trois sels (ils sont alors compris à l'intérieur du triangle formé par les points représentant ces sels, fig. 2) soit même entre le sel neutre et le sel oxalato.

Mélange C :

Composition des sels séparés	1)	Mélange de sel acide et de sel oxalato	}	59,52 C_2O_4 0/o
				5,56 Cl 0/o
	2)	Mélange de sel neutre et de sel oxalato (2)	}	env. 64,6 C_2O_4 0/o
				45,7 C_2O_4 ext. 1,6 Cl 0/o

(1) *Z. anorg. Chem.*, **11** (1896), 418.

(2) Le mélange (2) est bien intermédiaire entre le sel neutre et le sel oxalato : en effet si on représente ces sels sur le diagramme (fig. 2) en portant en ordonnée leur proportion de C_2O_4 extérieur, on obtient pour le produit (2) un point figuratif Γ à peu près aligné avec les points correspondant au sel neutre et au sel oxalato.

Mélange D ⁽¹⁾ :

{	1) Mélange de sel acide et de sel oxalato	}	57,85 C ₂ O ₄ o/o
			6,72 Cl o/o
{	2) Mélange des trois sels	}	45,59 C ₂ O ₄ o/o
			9,64 Cl o/o
{	3) Mélange des trois sels	}	46,93 C ₂ O ₄ o/o
			9,47 Cl o/o

Mélange E :

{	1) Sel acide pur.	}	
	2) Mélange des trois sels		57,82 C ₂ O ₄ o/o
			5,32 Cl o/o

La position de ces différents groupes de points montre que la transformation en sel oxalato se fait toujours en présence du sel chloro acide.

On a vu précédemment que, pour les liqueurs concentrées en acide oxalique, les droites obtenues par la méthode des restes ne convergent pas. Ceci tient sans doute au fait qu'on obtient rapidement dans ces conditions des mélanges intermédiaires entre le sel acide et le sel oxalato

B. — RÉACTION EN SOLUTION

La transformation du solide nous a montré qu'une évolution s'est produite en solution. Il est d'ailleurs facile de l'observer directement : le chlore dissimulé sort peu à peu de l'ion complexe et la solution vire du violet au rouge.

Une autre preuve de cette transformation est donnée par l'accroissement, en fonction du temps, de la solubilité apparente de l'oxalate chloro en présence de solutions oxaliques. Les résultats sont les suivants, à 25° C :

(1) Le diagramme de Debye et Scherrer du mélange des produits D est différent de celui de l'oxalate acide oxalato, ce qui montre qu'ils ne peuvent contenir qu'une faible proportion de ce sel. On peut en effet calculer d'après la figure qu'il y en a à peu près 10 o/o, ce qui ne peut pas donner une apparition nette des raies, d'ailleurs plus faibles, de l'oxalate oxalato.

Concentration de $C_2O_4H_2$ employé	Solubilité déterminée au bout de :			
	1 jour		4 jours	
	$C_2O_4H_2$	oxalate chloro	$C_2O_4H_2$	oxalate chloro
0		$0,3 \times 10^{-4}$ mol. o/o		$(1,6 \times 10^{-4}$ en 38 j.).
0,45 g. o/o	12,0	»		$16,2 \times 10^{-4}$
2,14	15,7	»		23,8 »
3,63	34,9	»		35,2 »
5	39,2	»		61,1 »
7	39,5	»	6,26	31,7 »
8	7,32	30,5 »	7,24	28,0 »
10,8		20,4 »	10,03	24,9 »

La solubilité a été déterminée par dosage du chlore.

On peut admettre, la sortie de chlore étant assez lente, que le résultat du dosage fait au bout d'un jour représente à peu près la solubilité vraie de l'oxalate chloro neutre ou acide (¹), dans les solutions employées. Mais la solubilité augmente en quelques jours, en même temps que les autres propriétés du liquide se modifient ; c'est donc qu'une partie des ions chloro pentammine de la liqueur s'est transformée, ce qui a provoqué une redissolution du solide. On peut constater d'après les résultats des dosages que cette transformation est plus rapide pour la région moyenne que dans le cas des très faibles et des fortes concentrations.

La sortie du chlore dissimulé, le changement de couleur et l'accroissement de solubilité dans ces mélanges peuvent être dus à la formation en solution soit d'un sel oxalato, soit, au moins primitivement, d'un sel roséo. Pour éclaircir cette question, j'ai employé le dosage du radical oxalique libre exposé précédemment. Ce dosage donne, en équivalents, la somme des radicaux oxalique et chlorhydrique extérieurs.

La solution utilisée contenait 0.500 g. o/o d'acide oxalique

(¹) Jusqu'à la concentration de 5 o/o le sel solide est resté $C_2O_4[Co \begin{smallmatrix} (NH_3)_5 \\ Cl \end{smallmatrix}]$. Pour la concentration de 7 o/o il est transformé partiellement en 1 jour, complètement en 4 jours en sel acide ; la transformation est déjà totale en 1 jour pour les liqueurs plus concentrées.

libre et 0,145 g. o/o correspondant à l'acide oxalique de $C_2O_4 \left[Co \begin{smallmatrix} (NH_3)_5 \\ Cl \end{smallmatrix} \right]$ c'est-à-dire $\frac{0,500 \times 2}{M_{C_2O_4H_2}} = 1,11 \times 10^{-2}$ équivalent o/o d'acide et $\frac{0,145 \times 2}{M_{C_2O_4H_2}} = 0,32 \times 10^{-2}$ éq. o/o d'oxalate.

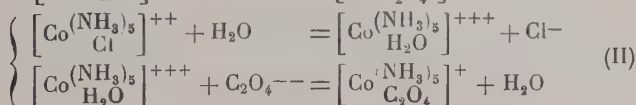
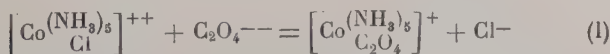
Une entrée de C_2O_4 à l'intérieur du complexe doit se traduire par une diminution de la quantité de nitrate d'argent nécessaire au dosage, puisque deux équivalents oxaliques seront remplacés par un équivalent de Cl. Cette diminution pourra, si elle devient totale, aller jusqu'à $0,16 \times 10^{-2}$ éq. o/o. Au contraire si la sortie de Cl^- n'est pas accompagnée d'une entrée de $C_2O_4^{--}$, c'est-à-dire s'il se forme un sel roséo, on aura un accroissement du taux en équivalents libres. Si aucune transformation ne se produit le résultat trouvé sera de $(1,11 + 0,32)10^{-2} = 1,43 \times 10^{-2}$ éq. o/o.

Deux dosages faits au bout de plusieurs jours, donnent comme proportion des deux radicaux libres $1,29 \times 10^{-2}$ et $1,31 \times 10^{-2}$ éq. o/o, ce qui montre qu'une grande partie du sel a été transformée en complexe oxalato : en effet la transformation totale correspondrait à un pourcentage de $(1,11 + 0,32/2)10^{-2} = 1,27 \times 10^{-2}$ éq. o/o.

Mais cette méthode ne permet pas une grande précision, le sel chloro étant peu soluble en solution faiblement concentrée en acide oxalique; d'ailleurs elle devient inapplicable dans le cas des solutions oxaliques concentrées.

L'étude de l'évolution des spectres d'absorption des liqueurs permet plus facilement d'étudier cette transformation. De plus elle peut montrer l'ordre dans lequel se font les réactions : on vient de voir qu'il se forme du sel oxalato, mais il peut s'être produit soit directement, soit aux dépens du sel roséo qui se serait formé d'abord.

En effet on peut avoir les réactions suivantes :



Il peut donc y avoir en solution des ions chloro, oxalato, et roséo⁽¹⁾. On peut, connaissant les absorptions de solutions de sels chloro, oxalato et roséo et de la solution à étudier à la même concentration, calculer les proportions des trois constituants dans celle-ci. En effet, soient d_1 , d_2 et d_3 , pour une longueur d'onde donnée, les densités d'absorption de solutions des sels chloro, oxalato et roséo, à la même concentration que la solution à analyser. La densité optique du mélange étudié est : $D = \alpha d_1 + \beta d_2 + \gamma d_3$, α , β et γ étant les proportions des trois constituants. Ces trois grandeurs sont les seules inconnues et on a : $\alpha + \beta + \gamma = 1$. Pour pouvoir les calculer il suffit donc en principe de déterminer l'absorption des quatre solutions pour deux longueurs d'onde⁽²⁾.

Il est d'ailleurs utile, étant donné la faible précision des mesures spectrophotométriques, de vérifier que pour d'autres longueurs d'onde les densités optiques mesurées coïncident bien avec les valeurs calculées à partir des proportions trouvées et des absorptions des trois ions.

Voici par exemple quelques valeurs des densités d'absorption pour les trois solutions témoins et pour un mélange, en solution N/100, sous une épaisseur de 2 cm., entre 520 et 580 m μ ⁽³⁾.

Longueur d'onde	Sel chloro	Sel roséo	Sel oxalato	Mélange à étudier
520 m μ . .	0,96	0,79	1,27	0,93
530 m μ . .	1,00	0,65	1,04	0,90
540 m μ . .	0,98	0,53	0,80	0,84
550 m μ . .	0,90	0,40	0,58	0,74
560 m μ . .	0,76	0,28	0,39	0,60
570 m μ . .	0,62	0,20	0,25	0,48
580 m μ . .	0,48	0,13	0,16	0,36

⁽¹⁾ En solution acide, il n'y a pratiquement pas de formation d'ions hydroxo.

⁽²⁾ En fait il faut encore que les densités d'absorption des trois solutions témoins diffèrent assez les unes des autres pour permettre le calcul, ce qui est le cas pour les solutions étudiées (la condition théorique est que le déterminant des coefficients des inconnues ne soit pas nul).

⁽³⁾ L'appareil utilisé est le spectrophotomètre Jobin et Yvon.

Si on fait le calcul pour $\lambda = 550$ et $\lambda = 580$, on trouve comme proportion des trois sels : 61,3-20 et 18,7 o/o. Le même calcul pour $\lambda = 520$ et $\lambda = 540$ donne 65-29 et 6 o/o. Comparons les absorptions calculées à partir de ces valeurs à celles mesurées directement :

Longueur d'onde	Absorption mesurée	Absorption calculée pour 61-20-19 pour 65-29-6	
520 m μ	0,93	0,98	0,93
530 m μ	0,90	0,94	0,90
540 m μ	0,84	0,86	0,84
550 m μ	0,74	0,74	0,74
560 m μ	0,60	0,59	0,60
570 m μ	0,48	0,47	0,48
580 m μ	0,36	0,35	0,36

Ce tableau montre qu'on a comme proportions des trois constituants 65-29 et 6 o/o avec une assez bonne précision.

Différentes solutions à 2 o/o et 5 o/o en $C_2O_4H_2$ ont été étudiées par cette méthode à la température ordinaire.

Les résultats des calculs sont représentés dans le tableau suivant :

Temps en jours.	5	8	14	48	57	63	
(a) Solutions { sel chloro 0/o.	68	62	43	12	5	1	
à 2 o/o { « roséo	27	37	39	56	55	41	
« oxalato	5	env. 1	18	32	40	58	
Temps en jours.	8	11	18	29	35	57	66
(b) Solutions { sel chloro.	65	56	38	23	17	5	4
à 5 o/o { « roséo	29	33	44	49	37	37	30
« oxalato	6	11	18	28	46	58	66

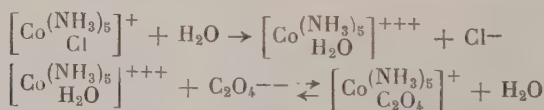
Dans une deuxième série de mesures les vitesses ont été comparées à celle de la formation du sel roséo dans le nitrate de chloro-pentammine, sans addition d'acide.

Temps en jours	1	4	7	8,5	9	12	15	19	22	30	36	47
(c) Nitrate { sel chloro .	91	71	57	51,8	50	40,3	33	20	17	15		
chloro { « roséo .	9	29	43	48,2	50	59,7	67	80	83	85		
(d) Oxalate { « chloro .	88	64	50		37		24	11	13	0	0	0
chloro { « roséo .	12	31	40		46		55	57	57	60	41	41
20 o C ₂ O ₄ H ₂ { « oxalato .	0	5	10		17		21	32	30	40	51	59
(e) Oxalate { « chloro .	88	64	49		36		26	13	13	0	0	0
chloro { « roséo .	12	31	36		44		47	51	44	42	34	35
50 o C ₂ O ₄ H ₂ { « oxalato .	0	5	15		20		27	36	43	58	66	65

(*) Ces dosages ont été faits par conductimétrie.

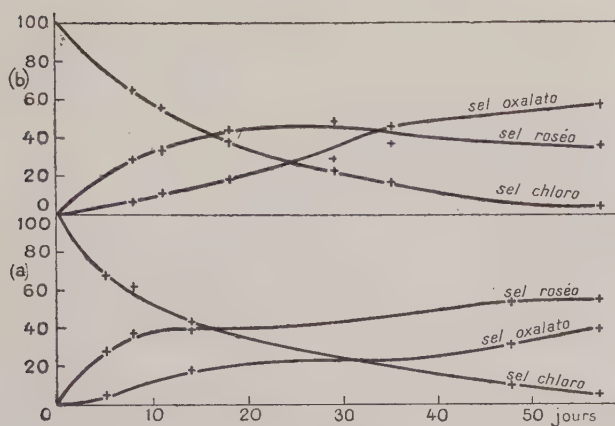
L'évolution des solutions oxaliques est représentée par les courbes ci-contre (fig. 3).

On voit que la proportion du sel roséo croît beaucoup plus vite que celle de l'oxalato, au début de la réaction ; en effet la courbe d'évolution du sel oxalato paraît à peu près tangente à l'axe des temps alors que la formation de sel roséo est rapide. De plus la décomposition du sel chloro suit la même loi dans une solution à 20/o et à 50/o en C₂O₄H₂ (solutions (d) et (e)). Il est donc clair qu'à peu près toute la réaction se fait suivant le processus :

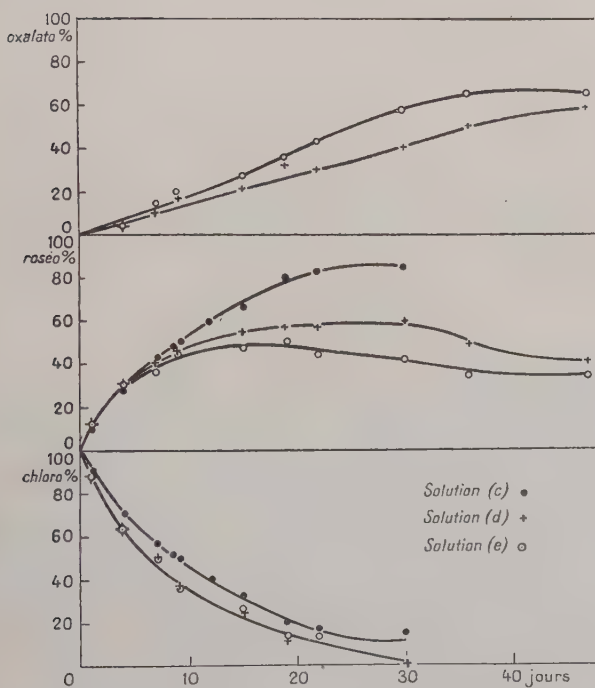


Même si on admet qu'il puisse se former un peu de sel oxalato directement aux dépens du sel chloro (1), la proportion du sel roséo croissant beaucoup plus vite, pratiquement tout le sel oxalato se forme à partir du roséo.

(1) La tangente à l'origine n'est pas tout à fait horizontale pour une des solutions et la décomposition du nitrate chloro neutre est plus lente que celle de l'oxalate chloro en présence d'acide. Ces deux faits peuvent être interprétés comme les preuves d'une réaction directe de formation du sel oxalato, quoique en ce qui concerne le second, les conditions expérimentales soient assez différentes dans les deux solutions pour interdire d'en tirer une conclusion.



Solutions (a) et (b).



Solutions (c), (d) et (e).

Fig. 3.

CHAPITRE II

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LES SELS D'OXALATO-PENTAMMINE

On vient de voir que le sel chloro, en présence d'acide oxalique, se transformait, d'abord en sel roséo, puis en sel oxalato, cette dernière réaction donnant lieu à un équilibre. Le sel oxalato est donc stable, dans ces conditions, à la fois en solution et à l'état solide. Or on sait qu'il est stable en solution aqueuse. On peut alors se demander s'il est également stable en présence d'autres acides que $C_2O_4H_2$, en particulier en présence d'acide chlorhydrique, ou s'il se transforme en un autre sel acido, par exemple en sel chloro par action de ClH .

Préparation du chlorure oxalato.

Pour éviter l'influence d'anions étrangers, j'ai employé pour cette étude un chlorure oxalato, le chlorure acide $Cl\left[Co(NH_3)_5C_2O_4\right]$, ClH . Ce sel a été préparé par Jorgensen : on chauffe un quart d'heure au bain-marie bouillant une solution de 1 g. d'oxalate roséo et de 0,4 g. d'acide oxalique dans 25 cm³ d'eau et après refroidissement on ajoute 10 cm³ d'acide concentré et on précipite le chlorure oxalato par 50 cm³ d'alcool à 95 o/o.

Les préparations que j'ai faites par cette méthode ont donné des résultats assez variables, mais en général la pro-

portion de chlore était trop forte et celle d'acide oxalique trop faible dans le produit obtenu.

On peut, étant donné le mode de préparation, s'attendre à trouver comme impureté du chlorure roséo, ce qui expliquerait d'ailleurs le sens des écarts constatés dans les analyses.

Pour le vérifier, la formation d'un sel oxalato plus acide que le mono-acide étant également possible, on peut doser la proportion de sel roséo en solution, en suivant les variations de conductibilité après chaque addition de volumes connus d'une base titrée ⁽¹⁾. Ces mesures permettent, en même temps que le dosage de la proportion de sel roséo, de contrôler l'acidité du sel étudié. Le dosage d'un échantillon préparé par cette méthode, par la potasse, donne la courbe suivante :

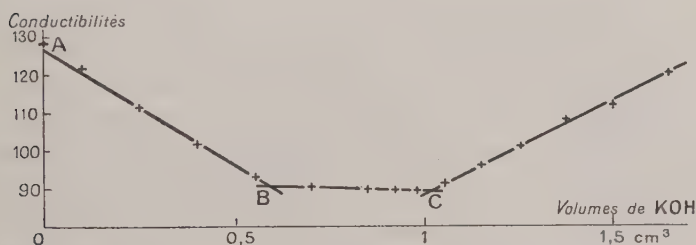


Fig. 4.

(le dosage a été fait pour 0,0278 g. de sel par la potasse de titre 0,0866 N).

La courbe se compose d'une partie descendante AB correspondant à la neutralisation de l'acide libre, et d'un palier BC correspondant à la transformation du sel aquo en sel hydroxo. Le point B correspond à une proportion de chlore à l'état d'acide chlorhydrique de :

$$\frac{35,5 \times 0,6 \times 0,0866}{10 \times 0,0278} = 6,63 \text{ o/o}$$

(1) P. JOB, *Thèse, Paris*, (1921), 27.

Le palier BC correspond à une proportion de chlore à l'état de chlorure roséo (3Cl pour une molécule d'eau dissimulée) de :

$$\frac{3 \times 35,5 \times 0,415 \times 0,0866}{10 \times 0,0278} = 13,77$$

On trouve par dosage conductimétrique par addition de NO_3Ag , une proportion de Cl de 29,44 ⁽¹⁾. Si on calcule cette proportion à partir des résultats précédents, en supposant tout le chlorure oxalato sous la forme de sel mono-acide, on trouve : $6,63 \times 2 + 13,77 = 27,03$. La précision qu'on peut attendre de ces dosages étant faible, la comparaison des deux résultats montre que notre hypothèse est justifiée : le mélange contient seulement du sel mono-acide et du chlorure roséo. Il est alors facile de calculer la proportion de sel oxalato : elle n'est que de 60 o/o environ.

Dans un autre essai, la proportion de chlore à l'état d'acide chlorhydrique est 8,5 ; la proportion de chlore total est 26,11. Ces chiffres correspondent à environ 75 o/o de chlorure oxalato.

Une autre préparation correspond à environ 90 o/o de sel oxalato.

On peut essayer à partir de ces produits d'obtenir une plus forte proportion de chlorure oxalato, en ajoutant de l'acide oxalique à leur solution, en chauffant et précipitant ensuite par l'alcool, après addition d'acide chlorhydrique. Cette méthode m'a permis d'amener à 85 o/o un produit contenant 75 o/o de chlorure oxalato.

Il semble donc bien que la grandeur de la proportion de sel oxalato formé vient de la durée ou de la température de chauffage, ainsi que de la proportion d'acide oxalique employé : il est préférable de chauffer plus longtemps et d'ajouter un plus grand excès d'acide oxalique.

(¹) Ce dosage peut s'effectuer dans la même liqueur, après addition d'un léger excès d'acide acétique.

En employant une proportion d'acide oxalique trois fois plus forte que celle indiquée par Jorgensen, et en chauffant une heure au bain-marie bouillant, j'ai obtenu un produit de composition :

	Dosages	Théorie pour le sel mono-acide
	—	—
Cl o/o. . . .	23,82 (gravimétrie)	23,39
	23,79 (conductibilité)	
Cl acide o/o. .	11,11	11,69
	11,65	
C ₂ O ₄ o/o . . .	29,1	28,9

C'est donc un produit beaucoup plus proche de la composition du sel mono-acide que les préparations obtenues précédemment; il peut cependant contenir encore un peu de chlorure roséo, ce qui expliquerait l'excès du taux en chlore. Le calcul montre qu'on en a environ 2 o/o.

Une solution saturée de ce sel laisse déposer de fines aiguilles roses qui paraissent correspondre à un sel acide de formule $2\text{Cl}\left[\text{Co}\begin{smallmatrix}(\text{NH}_3)_5 \\ \text{C}_2\text{O}_4\end{smallmatrix}\right], \text{ClH}$

Cl o/o. Dosages : 18,22, 18,74, 18,99. Moyenne : 18,65. Théorie : 18,64.

C₂O₄ o/o. Dosage : 28,7. Théorie : 30,8.

Le chlorure oxalato neutre s'obtient facilement en neutralisant par l'ammoniaque la solution du sel acide et en précipitant par l'alcool

Cl o/o. Dosages : 13,08, 13,44. Moyenne : 13,26. Théorie : 13,27.

Action de l'acide chlorhydrique.

Une solution de chlorure oxalato dans l'acide chlorhydrique de concentration suffisante, laisse déposer peu à peu, plus ou moins rapidement selon la proportion d'acide, du

chlorure chloro ⁽¹⁾ ; la précipitation du complexe peut devenir totale si la solution est assez concentrée en acide, le chlorure purpuréo étant insoluble dans ces conditions.

Dans le cas de solutions normales en acide, le chlorure chloro commence à précipiter en quelques jours ; cette précipitation est plus ou moins rapide suivant la concentration du sel oxalato ; elle est devenue complète en quelques mois. En présence de ClH concentré la précipitation est rapide, et totale au bout de quelques jours.

On voit donc que le sel oxalato n'est pas stable en présence d'acide chlorhydrique comme il l'est en présence d'acide oxalique.

Cherchons à déterminer si cette transformation se produit selon le même mécanisme que celle du composé chloro, c'est-à-dire par l'intermédiaire du sel roséo, ou si on passe directement du sel oxalato au sel chloro. Cette étude a été faite par dosage conductimétrique des produits formés en solution, et par examen des spectres d'absorption.

a) *Dosages conductimétriques.* — Quand on chauffe une solution de chlorure oxalato dans de l'acide chlorhydrique 6 N, il se forme du chlorure purpuréo qui précipite ; si on peut trouver dans la liqueur filtrée plus de sel roséo qu'il n'y en avait dans le solide primitif, on aura montré que la transformation du sel oxalato en chloro se fait par passage par le roséo puisque, dans les conditions où l'on opère (solution concentrée en ClH), on ne peut avoir transformation du chloro en roséo, mais que l'inverse est seul possible. La solution filtrée est précipitée par l'alcool ; un dosage par variation de conductibilité en ajoutant de la potasse titrée est représenté par la courbe ci-dessous (fig. 5), sur laquelle on distingue nettement le palier correspondant au sel roséo. Les résultats des analyses conductimétriques de cette préparation sont les suivants :

(¹) Cette réaction a été observée par Jorgensen à chaud (*loc. cit.*), mais elle se produit également, quoique plus lentement, à la température ordinaire.

Cl total	24,97	24,84	Moyenne : 24,90 o/o
Cl à l'état de ClH . . .	10,26	10,06	Moyenne : 10,16 o/o
Cl à l'état de chlorure roséo.	5,7	12,5	
(Il n'y a pas de C_2O_4 libre).			

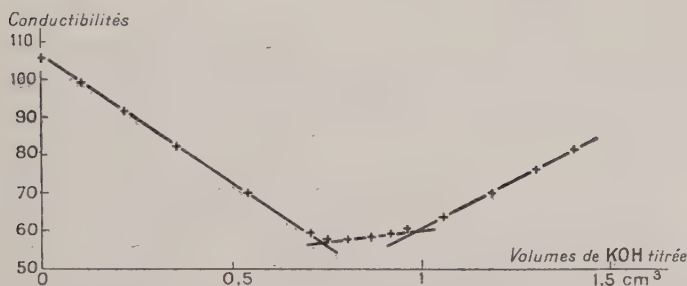


Fig. 5.

La précision donnée par les courbes pour le calcul de la proportion du sel roséo n'est pas très grande. Cependant d'une part l'allure des courbes et d'autre part le calcul, même approché, montrent assez nettement qu'il y en a davantage que dans le produit primitif. En effet la courbe de dosage du produit primitif est composée de deux droites dont l'angle d'intersection est beaucoup plus net, et correspond exactement à la neutralisation du chlorure mono-acide. Ici, au contraire, on distingue trois segments de droites, et le point de neutralisation correspond à une plus faible proportion de ClH que dans le chlorure mono-acide. Il est pourtant assez peu vraisemblable que la préparation, en présence de ClH assez concentré, puisse donner lieu à la formation d'un sel oxalato moins acide que le sel primitif : en effet la solution est plus concentrée en acide chlorhydrique que celle employée pour obtenir le produit pur. Il semble alors qu'on doive admettre la présence de chlorure roséo en quantité assez notable.

Le calcul fait à partir des dosages de chlore est plus pré-

cis que le dosage direct du sel roséo. On trouve ainsi une proportion de sel roséo d'environ 10 o/o (1). Or le produit primitif ne contenait que 2 o/o de sel roséo ; la proportion de ce sel a donc augmenté après dissolution du complexe dans une liqueur chlorhydrique. Dans un autre dosage fait pour un même poids de sel oxalato, aussi pur que possible d'une part, et de sel après traitement par ClH d'autre part, on constate également la présence d'une plus faible proportion d'acide chlorhydrique dans le second échantillon que dans le premier.

Il semble donc qu'il y ait une formation de sel roséo avant celle du chloro. Cette première réaction ne se produit-elle réellement pas pour les solutions dans l'eau pure ? Ceci demanderait peut-être une confirmation. En tous cas elle paraît se faire en présence d'acide chlorhydrique ; la proportion de 2 o/o de sel roséo encore obtenue dans les meilleures conditions de préparation du chlorure oxalato peut, elle aussi, s'expliquer par l'action de ClH.

En solution chlorhydrique diluée il n'y a pas de précipitation du chlorure chloro. Pour déterminer s'il se produit quand même une réaction, j'ai utilisé le dosage conductimétrique des ions Cl^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ extérieurs, déjà employé dans l'étude de l'action inverse.

Dans une solution du chlorure oxalato de titre en acide chlorhydrique 0,0586 N et de titre en Cl total

$$0,0678 \text{ N} \pm 0,0002 \text{ N}$$

les dosages faits en fonction du temps donnent les résultats suivants :

(1) 1° Cl à l'état de sel roséo $24,90 - 10,16 \times 2 = 4,58 \text{ Cl o/o}$, ce qui correspond à 11,6 o/o de sel roséo.

2° Un mélange du sel roséo et du sel oxalato contenant 24,90 o/o de Cl total correspond à une proportion de sel roséo de 9,4 o/o.

Temps	Titre en équivalents Cl- + C ₂ O ₄ --
0	0,068
1 j.	0,068
7 j.	0,069
60 j.	0,067
200 j.	0,066

Or à toute transformation devrait correspondre un accroissement du titre apparent en chlore : en effet une sortie du radical oxalique dissimulé, accompagnée ou non d'une entrée de chlore, augmenterait la proportion en équivalents libres. Le titre observé pourrait atteindre

$$0,0678 + 2 (0,0678 - 0,0586) = 0,0862 \text{ N}$$

si la sortie de C₂O₄ n'était pas accompagnée d'une entrée de Cl, et $0,0586 + 2 (0,0678 - 0,0586) = 0,0770 \text{ N}$ dans le cas inverse.

La diminution du titre, d'ailleurs faible, ne peut s'expliquer que par l'imprécision des mesures ; d'ailleurs l'ion oxalique reste masqué à ses réactifs. On peut cependant le faire sortir en partie de l'ion complexe par chauffage au bain-marie ; le dosage d'un tel prélèvement a donné comme titre apparent en Cl 0,072 N.

Dans le cas d'une solution concentrée de $\text{Cl} \left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{C}_2\text{O}_4 \end{smallmatrix} \right]$, ClH sans addition d'acide, il n'y a pas non plus de variations sensibles de la somme des radicaux extérieurs, en fonction du temps.

Pour des solutions aussi diluées en acide, aucune transformation ne paraît donc se faire, à la température ordinaire.

b) *Etude des spectres d'absorption.* — J'ai essayé de suivre également l'action de ClH en examinant l'évolution des spectres. La courbe relative au sel oxalato est, aux erreurs d'expérience près, identique en solution neutre et en présence d'acide chlorhydrique normal, pour une solution

fraîche. Au bout de 3 jours il n'y a toujours pas de variation des absorptions, tandis qu'en 7 jours j'ai observé, pour la liqueur acide, un déplacement, d'ailleurs très léger, de la courbe, dans le sens de la formation du sel roséo. J'ai constaté au bout de quelques mois que du chlorure chloro a précipité dans cette liqueur, ce qui s'explique aisément si on admet l'existence de cette petite proportion de sel roséo en solution, en présence d'acide chlorhydrique.

Un autre essai a été fait avec une solution 0,04 N en sel dans l'acide chlorhydrique normal, en amenant la solution à 0,01 N au moment des mesures. Aucun changement n'a été constaté après 6 jours à la température ordinaire, ni après 6 minutes à 60°. Ici encore, pourtant, on observe une précipitation très lente du chlorure purpuréo. Au contraire par chauffage à 80°, on peut observer immédiatement par la transformation de la courbe, l'évolution de la solution (fig. 6). En effet, les densités d'absorption à partir de 540 m μ sont supérieures à celles du chlorure oxalato, ce qui démontre la présence du sel chloro en solution. On constate de plus que la proportion de l'ion chloro croît avec la durée du chauffage (1). Cherchons si la présence du sel roséo peut être également mise en évidence dans cette liqueur. Les valeurs des absorptions pour la longueur d'onde 534 m μ sont les suivantes :

	Densité d'absorption
Sel oxalato	—
Sel chloro.	0,99
Sel roséo	0,99
Sol. après chauffage 10 minutes à 80°.	0,68
Sol. après chauffage 23 minutes à 80°.	0,96
	0,96

Ces nombres montrent, quoique la précision des mesures soit assez faible, que ces solutions contiennent du sel roséo

(1) On observe ensuite peu à peu, comme précédemment, la précipitation du chlorure chloro ainsi formé.

en proportion d'environ 10 o/o. De même l'examen de la figure pour d'autres longueurs d'onde prouve que les propriétés de ces solutions ne sont pas intermédiaires entre celles des composés oxalato et chloro : il semble nécessaire d'admettre, pour expliquer l'aspect des courbes, la présence d'un peu de sel roséo, ce qui démontrerait la formation intermédiaire de ce produit dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le sel oxalato.

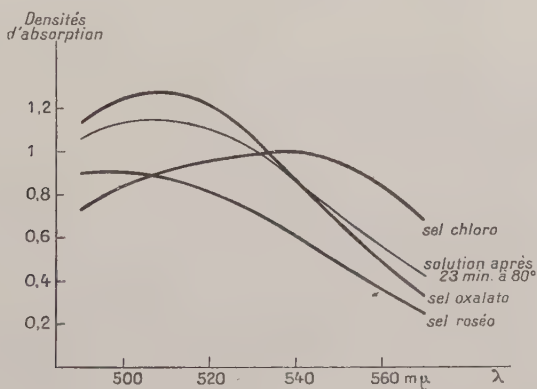


Fig. 6.

En résumé, dans le cas des solutions diluées en ClH (0,01 N à 0,06 N) et en sel (0,005 N à 0,01 N), on ne peut mettre de transformation en évidence : ou bien il n'y en a effectivement pas, ou bien elle est trop faible dans ces conditions pour être observée par les dosages conductimétriques, ou par un déplacement assez net du spectre. Pour ces solutions les sels oxalato sont donc stables.

Pour des solutions plus concentrées en acide, on observe toujours une transformation en chlorure purpuréo. Ce sel étant insoluble quand la concentration en acide devient assez grande, la précipitation du complexe devient alors peu à peu totale, sous forme de chlorure chloro ; c'est ce que j'ai constaté dès la température ordinaire, à partir d'une concen-

tration normale. Les sels oxalato sont donc instables en présence de ClH moyennement concentré.

L'évolution des spectres paraît montrer que la formation de sel chloro est précédée de celle du roséo ; l'étude de l'action de l'acide chlorhydrique 6N sur le sel solide est également en faveur de cette hypothèse.

CHAPITRE III

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES SELS DE CHLORO-PENTAMMINE

J'ai montré précédemment que les sels chloro se transforment sous l'action de l'acide oxalique en oxalate oxalato, si on opère en présence d'un excès de sel solide, et qu'en solution on aboutit à un équilibre entre ions roséo et oxalato. Les sels sulfato étant à la fois plus solubles et moins stables que les sels oxalato, il peut être intéressant de comparer à cette évolution celle des complexes chloro en présence d'acide sulfurique, afin de chercher si malgré ces différences on peut obtenir les sels sulfato aussi facilement que les sels oxalato, et afin d'étudier le mécanisme de la transformation en milieu sulfurique.

Etudions d'abord l'évolution de la phase solide.

A. — ACTION SUR LE SULFATE CHLORO SOLIDE

I. — Formation du sulfate acide.

Deux sels acides ont été préparés.

Le premier peut s'obtenir directement à partir du chlorure purpuréo (Jorgensen) ; Benrath l'obtient à partir du sulfate neutre en présence de solutions sulfuriques de 13 à 48 o/o. Jorgensen et Benrath lui attribuent la formule $4\text{SO}_4\left[\text{Co}\begin{smallmatrix}(\text{NH}_3)_5 \\ \text{Cl}\end{smallmatrix}\right]$, $3\text{SO}_4\text{H}_2$, Biltz et Alefeld la formule

$2\text{SO}_4\left[\text{Co}\left(\frac{\text{NH}_3}{\text{Cl}}\right)_5\right]$, SO_4H_2 ; M. P. Job par une méthode d'analyse plus précise a trouvé $3\text{SO}_4\left[\text{Co}\left(\frac{\text{NH}_3}{\text{Cl}}\right)_5\right]$, $2\text{SO}_4\text{H}_2$ (1).

En présence de solutions acides plus concentrées, on obtient un second sel acide de formule $\text{SO}_4\left[\text{Co}\left(\frac{\text{NH}_3}{\text{Cl}}\right)_5\right]$, SO_4H_2 (2).

J'ai appliqué la méthode des restes pour déterminer la formule du premier sel. Le sulfate acide est mélangé à une liqueur sulfurique et on abandonne quelques jours à la température ordinaire sous agitation pour laisser l'équilibre s'établir. L'analyse (du liquide et des restes) a été faite par dosage du cobalt et de l'acide sulfurique et j'ai vérifié de temps à autre que le chlore correspondait toujours à 1Cl pour 1Co.

Résultats d'analyses.

		Liquide		Restes		
I.	$\text{SO}_4\left[\text{Co}\left(\frac{\text{NH}_3}{\text{Cl}}\right)_5\right]$ o/o.	2,88	3,50	6,60	20,11	41,70
		2,75			19,84	
	SO_4H_2 libre (3) o/o.	17,69	17,79	18,08	18,27	18,51
				18,09	18,25	
II.	$\text{SO}_4\left[\text{Co}\left(\frac{\text{NH}_3}{\text{Cl}}\right)_5\right]$ o/o.	1,53	14,74	38,51	54,40	
	SO_4H_2 o/o . . .	24,16	23,12	21,56	20,70	
III.	$\text{SO}_4\left[\text{Co}\left(\frac{\text{NH}_3}{\text{Cl}}\right)_5\right]$ o/o.	2,65	4,41	23,33		
		2,75	4,40	24,02		
	SO_4H_2 o/o . . .	24,20	24,32	23,01		
		24,08	24,53	23,32		

(1) JORGENSEN, *J. prakt. Chem.*, [2], **18** (1878), 209.

BENRATH, *Z. anorg. Chem.*, **151** (1926), 343.

BILTZ et ALEFELD, *Ber.*, **39** (1906), 3371.

P. JOB, *Thèse, Paris* (1921), 120.

(2) MEYER et GRÖHLER, *Z. anorg. Chem.*, **155** (1926), 102.

(3) Le calcul de SO_4H_2 libre s'effectue facilement en retranchant de la proportion d'acide sulfurique donnée par le dosage à l'état de SO_4Ba , celle correspondant au sulfate chloro.

		Liquide		Restes	
IV.	$\text{SO}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ o/o.	2,65 2,70	41,39	42,75 42,25	
	SO_4H_2 o/o . . .	26,56 26,65	23,05	22,44 22,88	
V.	$\text{SO}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ o/o.	1,18 1,18	5,74 5,74	35,83 35,63	37,27 37,38
	SO_4H_2 o/o . . .	33,50 33,47	32,92 33,00	26,55 27,30	26,75 26,49
VI.	$\text{SO}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ o/o.	0,74	6,61	38,66	57,34
	SO_4H_2 o/o . . .	41,28	40,05	31,63	26,29
VII.	$\text{SO}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ o/o.	0,88	2,72	3,35	32,89 59,46
	SO_4H_2 o/o . . .	47,08	48,34	46,97	36,55 26,13
VIII.	$\text{SO}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ o/o.	0,85 0,81	16,83	19,50 19,62	
	SO_4H_2 o/o . . .	50,60 50,98	43,95	42,83 43,62	
IX.	$\text{SO}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ o/o.	1,31 1,36	13,69 13,57	34,15 32,90 33,24	
	SO_4H_2 o/o . . .	51,42 51,42	45,27 45,75 46,01	38,27 38,62	

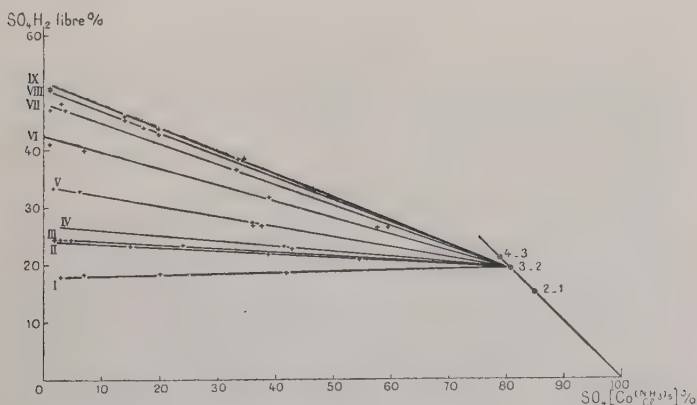


Fig. 7.

Les droites obtenues (fig. 7) convergent vers le point $3\text{SO}_4\left[\text{Co}\left(\frac{\text{NH}_3}{\text{Cl}}\right)_5\right], 2\text{SO}_4\text{H}_2$. La formule ainsi trouvée s'identifie avec celle donnée par M. P. Job.

II. — Formation de chlorure chloro.

En laissant le sulfate acide assez longtemps en contact avec une solution sulfurique, j'ai constaté, jusqu'à une concentration acide de 30 o/o, que le solide se transforme en chlorure purpuréo. Il n'y a pas de passage de la série chloro à une autre comme on l'a observé avec l'acide oxalique; le

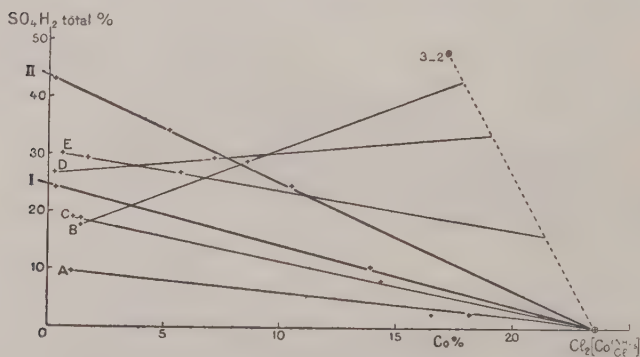


Fig. 8.

chlorure chloro est la phase solide stable pour des concentrations sulfuriques aussi élevées, alors que pour une proportion d'acide oxalique de 5 o/o on observe facilement une substitution à l'intérieur du noyau complexe.

Cette transformation du sulfate acide en chlorure peut être mise en évidence par la méthode des restes (fig. 8, droites A-B-C-D et E). Elle explique peut-être les divergences des formules données au sulfate par différents auteurs ⁽¹⁾. En

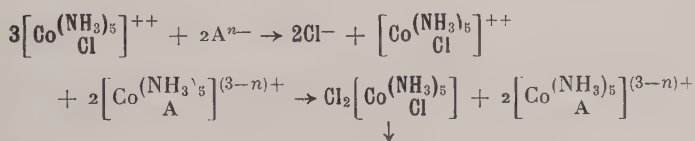
⁽¹⁾ *Loc. cit.* et LIU OUI TAO et WANG SHIH MO, *C. R.*, 202 (1936), 846.

effet on peut toujours représenter la composition en SO_4 et en Co des différents restes par des points alignés et il y a seulement rotation de la droite autour du point figurant la composition moyenne du mélange. Les résultats trouvés par la méthode des restes peuvent ainsi être différents de la formule du sulfate acide, le solide étant plus ou moins mêlé de chlorure purpuréo, c'est pourquoi j'ai vérifié dans les dosages du sulfate acide la concordance du rapport $\frac{\text{Cl}}{\text{Co}}$ et négligé les points pour lesquels une transformation était ainsi décelée.

*
 * *

Remarques sur la vitesse de transformation du solide.

a) *Relation avec la solubilité du sulfate.* — La précipitation du chlorure purpuréo est évidemment due à la sortie du Cl dissimulé en solution. Elle peut s'écrire schématiquement :



A représentant un radical quelconque.

Elle ne se produira donc rapidement que si la solubilité du chlorure chloro est inférieure au tiers de celle du sulfate.

La solubilité du chlorure chloro reste à peu près constante dans des solutions sulfuriques de concentration variée. Elle correspond, à 25° C, à 0,153 g. de Co o/o. On peut donc prévoir que la transformation du sulfate chloro ne dépendra que de sa solubilité propre et sera moins rapide dans les régions de plus faible solubilité de ce sel.

La courbe I de la figure 9 représente la solubilité du sulfate acide en fonction de la concentration de l'acide sulfurique

que, à la température ordinaire. Les données nécessaires ont été tirées du tableau précédent; elles correspondent à des liqueurs séparées du solide assez rapidement pour éviter une transformation plus complète des solutions.

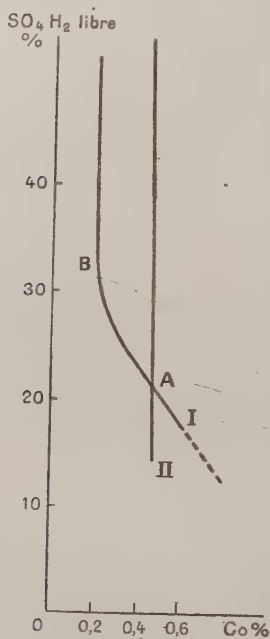


Fig. 9.

La courbe II représente le triple de la solubilité du chlorure purifié à 25° (0,45g Co o/o).

Les deux courbes se coupent au point A correspondant à environ 20 o/o d'acide libre. Pour les concentrations plus faibles en acide, la solubilité du sulfate chloro est supérieure au triple de celle du chlorure. Nous avons vu que dans cette région la transformation devait être particulièrement rapide. C'est bien ce que montre l'expérience : pour des concentrations en acide de 8 o/o et de 14 o/o, je n'ai pu observer d'équilibre entre le sulfate et sa solution; pour une concentration de 18 o/o la transformation est encore très rapide.

Entre les concentrations de 20 et 32 o/o en acide (points A et B de la courbe I), la solubilité du sulfate chloro diminue, puis au delà de la concentration de 32 o/o elle reste à peu près constante. La solubilité du chlorure est constante à toutes les concentrations sulfuriques. On peut donc prévoir que la vitesse de la transformation du solide doit diminuer peu à peu et rester à peu près constante à partir d'une concentration sulfurique d'environ 32 o/o. Or on observe en effet qu'à partir de la concentration de 30 o/o, la transformation du solide en chlorure ne se fait plus, même au bout de plusieurs mois.

Notons d'ailleurs que la vitesse de transformation du solide dépend de facteurs compliqués et qu'il est difficile de lui donner une signification numérique véritable. Pour une même concentration sulfurique elle dépend entre autres facteurs de l'agitation : en effet la dissolution du sulfate se fera évidemment plus rapidement si le brassage est plus énergique. Elle dépend aussi des proportions relatives des phases solide et liquide.

b) *Influence des proportions des deux phases primitives.*

— On peut montrer que cette transformation doit, toutes choses égales, être plus rapide pour des mélanges plus pauvres en solide.

En effet sa vitesse est assez faible pour qu'il y ait toujours équilibre entre le liquide et le solide ; la solution et les différents restes seront alors représentés à chaque instant par des points alignés. Au moment où le premier équilibre est établi, on a dans tous les cas affaire à la droite A_1S_1 (fig. 10),

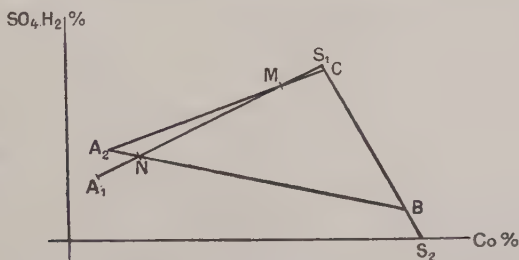


Fig. 10.

où A_1 représente la solubilité du sulfate et S_1 la composition du sulfate acide. Si S_2 représente la composition du chlorure, la droite représentative se déplacera, quand le point correspondant au solide parcourra le segment S_1S_2 soit totalement, soit en partie. Mais cette droite en se déplaçant tournera autour du point représentant la composition moyenne du mélange. Considérons deux mélanges, l'un riche en solide, de composition globale moyenne M , et l'autre

tre pauvre en sel, de composition moyenne N. La transformation du solide est accompagnée d'une augmentation de la teneur en cobalt et en SO_4 de la liqueur; nous pouvons supposer en première approximation cette variation de la solubilité aussi rapide dans les deux cas, mais on voit que ce qui varie d'une façon beaucoup plus importante, c'est la proportion de solide transformé : en effet nous avons pour le mélange pauvre en solide la droite représentative A_2NB correspondant à une proportion de sel S_2 de $\frac{\text{BS}_1}{\text{S}_1\text{S}_2}$, et pour le mélange riche en solide la droite A_2MC correspondant à une proportion de sel S_2 de $\frac{\text{CS}_1}{\text{S}_1\text{S}_2}$.

B. — ACTION SUR LES SELS CHLORO EN SOLUTION

L'évolution des solutions peut être mise en évidence par plusieurs phénomènes. On constate en effet, comme avec l'acide oxalique, que le chlore dissimulé sort peu à peu et que les solutions changent de couleur.

J'ai observé également un accroissement de la solubilité apparente d'un sel chloro dissous dans SO_4H_2 , en fonction du temps. Le sel employé est le chlorure. Les mesures ont été faites à 25°C :

Solution dans l'eau pure. — Co o/o : 2 j. 0,104; 4 j. 0,151; 10 j. 0,165; 14 j. 0,190; 30 j. 0,239.

Solutions sulfuriques. — Co o/o :

- (1) dans SO_4H_2 5 o/o. — 3 j. 0,154; 7 j. 0,280.
- (2) dans SO_4H_2 10 o/o. — 2 j. 0,243; 11 j. 0,276.
- (3) dans SO_4H_2 20 o/o. — 3 j. 0,153; 7 j. 0,268.
- (4) dans SO_4H_2 24 o/o. — 3 j. 0,227; 5 j. 0,229; 9 j. 0,244; 11 j. 0,258-0,267.
- (5) dans SO_4H_2 28 o/o. — 5 j. 0,265; 6 j. 0,262; 23 j. 0,285.
- (6) dans SO_4H_2 43 o/o. — 3 j. 0,164; 7 j. 0,184; 10 j. 0,177.

J'ai vérifié par la méthode des restes que le solide restait

toujours sous la forme de chlorure purpuréo (fig. 8, droites I et II); on pouvait d'ailleurs s'y attendre, ce sel étant stable en présence de solutions sulfuriques, comme nous l'avons constaté précédemment.

Ces différents phénomènes montrent qu'il se produit une transformation du sel en solution. Le dosage conductimétrique du chlore libre, fait dans des solutions peu acides, de concentration en sel N/100, montre que le sel chloro finit par disparaître complètement ⁽¹⁾. Pour étudier la réaction, comparons le spectre d'absorption d'une solution de sulfate chloro à ceux des sels roséo et sulfato, en présence d'acide sulfurique, et suivons l'évolution de ce spectre en fonction du temps ⁽²⁾.

Ces mesures ont été faites pour différentes concentrations en acide sulfurique, à la température ordinaire et à 45° C, dans des solutions N/100 en sel. Le calcul a été conduit comme pour l'action de l'acide oxalique. Les résultats sont résumés dans les tableaux ci-dessous.

Les courbes (fig. 11-12 et 13) indiquent nettement de quelle façon se produit la réaction. En effet la concentration du sel roséo croît rapidement au début, alors que celle du sulfato reste pratiquement nulle longtemps. Il est donc évident que le sel chloro donne d'abord du sel roséo qui se transforme en partie en sulfato, et que s'il y a une réaction directe de formation du sel sulfato à partir du chloro sa vitesse est extrêmement faible.

De plus la comparaison entre l'évolution du sel chloro en

⁽¹⁾ Dans le cas de solutions plus concentrées en sel, et en particulier de liqueurs en présence d'un excès de solide, il est probable que la réaction est un peu différente, le milieu devenant assez concentré en acide chlorhydrique, et qu'il reste du sel chloro en solution. S'il n'en était pas ainsi, on devrait admettre qu'il se produit peu à peu une rupture de l'équilibre entre le solide, sel chloro insoluble, et la solution où il a pris naissance, qui au bout de quelque temps ne contiendrait plus d'ions chloro.

⁽²⁾ Dans le cas du sel chloro, l'acide sulfurique paraît provoquer immédiatement un léger déplacement du spectre, sans qu'il y ait encore de transformation chimique.

A la température ordinaire :

Temps en jours	3	4	5	6	7	8,5	10	11	12	14	17	21	22	23	26	27	28	30	32	34	38	120
(1) $(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$																						
chloro o/o.	84		62			51,8		42,40,3			22	21,9						15				
roséo	16		38			48,2		58,59,7			78	78,1	(*)					85				
$\text{SO}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$																						
(2) dans SO_4H_2 0,013 N																						
chloro	71		55			48,8		33,35,5			24	24,1			8	10				0		
roséo	29		45			51,2		67,64,5			71				81	75				76		
sulfato	0		0			0		0			5		(*)		11	15				24		
(3) dans SO_4H_2 0,013 N																						
chloro							50				23				12			2			0	
roséo							50				68				72			71			76	
sulfato							0				10				16			27			24	
(4) dans SO_4H_2 0,11 N																						
chloro	76	72				56				41						13			8			0
roséo	24	28				44				59						71			70		68	
sulfato	0	0				0				0						16			22		32	
(5) dans SO_4H_2 0,5 N																						
chloro	80		64				49				21				14			0			0	
roséo	20		36				51				61				65			68			64	
sulfato	0		0				0				18				20			32			36	

(*) Dosages faits par conductimétrie.

milieu acide et en milieu neutre (fig. 11) (quoiqu'il s'agisse du sulfate d'un côté et du nitrate de l'autre) montre que la décomposition du sel chloro au début de la réaction se fait de la même façon dans les deux cas et qu'il y a donc formation primitive de sel roséo aussi bien en solution sulfurique qu'en solution dans l'eau pure.

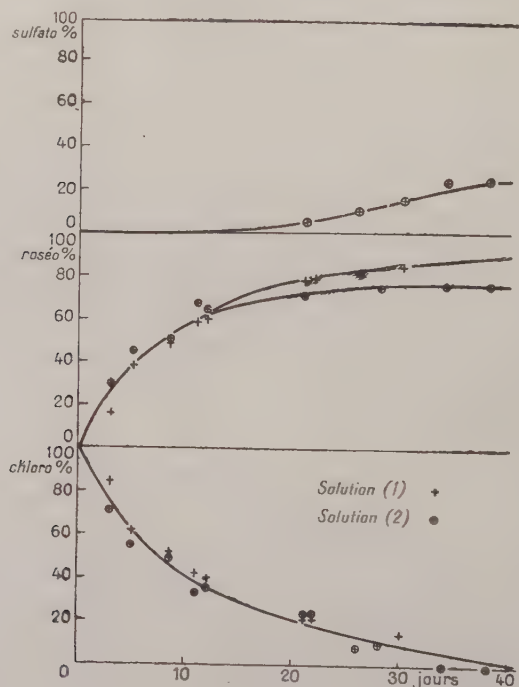


Fig. 11.

De même la vitesse de décomposition du sel chloro et au début celle de formation du roséo restent identiques, à la même température, pour les différentes concentrations sulfuriques étudiées (en dehors de la solution 5N à 45°⁽¹⁾) ;

(¹) Dans le cas de cette solution, la décomposition du sel chloro est en effet plus lente ; d'ailleurs la formation du sel sulfato est également ralentie.

ceci est encore une preuve du passage par le sel roséo : il est évident en effet que si la réaction primitive était la formation du sel sulfato, la proportion d'ions SO_4^{--} dans la solution influencerait sur la décomposition du sel chloro.

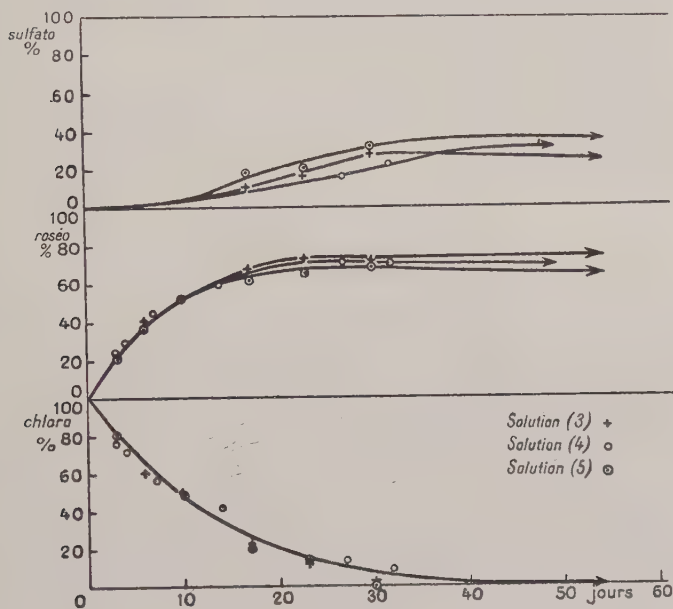


Fig. 12.

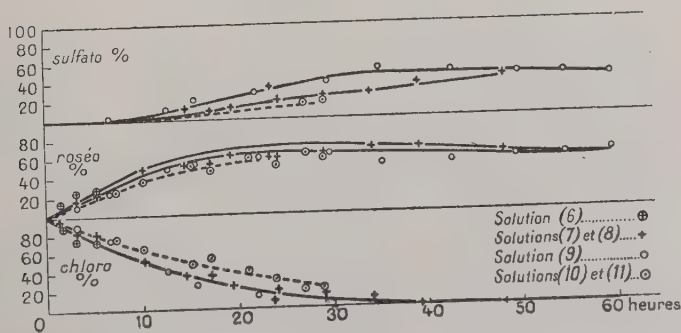


Fig. 13.

Je n'ai observé une transformation directe du sel chloro en sel sulfato que dans le cas de l'emploi de SO_3H_2 à 66° Baumé (la concentration du sel était N/100); dans ces conditions cependant, il faut encore environ 6 heures au bain-marie bouillant pour obtenir le sel sulfato pur. A la température ordinaire, en 24 heures, il y a toujours une forte proportion de sel chloro, et en 48 heures la courbe n'est pas encore celle du sulfato, ce qui prouve, comme on l'a déjà vu plus haut, que la réaction directe est très lente ⁽¹⁾.

Les résultats des calculs sont :

Au bain marie bouillant :

Temps	Proportion de sel sulfato
5 min.	67 o/o
20 min.	79 o/o
60 min.	82 o/o
180 min.	92 o/o
375 min.	100 o/o

A la température ordinaire :

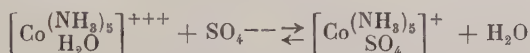
24 h.	71 o/o
48 h.	92 o/o

Si on compare les transformations du sel chloro en présence d'acide sulfurique et d'acide oxalique, on voit que, jusqu'à des concentrations acides très élevées, la réaction se fait dans les deux cas par l'intermédiaire du sel roséo. Ceci démontre l'intérêt qu'il y a à l'étudier dans le milieu liquide : on pouvait imaginer, par suite de la différence d'action sur les solides, que le sel chloro était plus stable en présence d'acide sulfurique qu'en présence d'acide oxa-

⁽¹⁾ Remarquons d'ailleurs qu'ici encore une réaction primaire de formation du sel aquo pourrait fort bien exister et être masquée par la grande rapidité de transformation de ce composé transitoire en sel sulfato.

lique, mais l'étude des solutions nous a montré qu'il n'en est rien, et que ce sel se transforme toujours, avec une vitesse du même ordre, en sel aquo. Seule varie la vitesse de formation du second sel acido, le sel sulfato se formant plus lentement que l'oxalato à partir du sel aquo, comme leur différence de stabilité en solution pouvait le faire prévoir.

Remarque. — Nous avons vu plus haut que l'équilibre final ne paraît pas se déplacer beaucoup quand, à température constante, la concentration sulfurique passe de 0,01 à 5N. Ce fait est en contradiction apparente avec la loi d'action de masse, et le calcul de la constante stœchiométrique k correspondant à l'équilibre :



donne des nombres extrêmement variables, comme on le voit dans le tableau ci-dessous. Or ces écarts peuvent s'attribuer au fait que les solutions sont trop concentrées pour qu'on puisse appliquer l'équation classique. Cherchons alors si on obtient des résultats plus corrects en introduisant les activités au lieu des concentrations. L'équation d'action de masse s'écrit alors :

$$k \frac{\gamma_{[\text{H}_2\text{O}]} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{--}}}{\gamma_{[\text{SO}_4]}} = C^{\text{te}}$$

$\gamma_{[\text{H}_2\text{O}]}$, $\gamma_{\text{SO}_4^{--}}$ et $\gamma_{[\text{SO}_4]}$ étant les coefficients d'activité des ions roséo, SO_4^{--} et sulfato. Une valeur approchée des coefficients d'activité est donnée par la formule suivante (Debye et Hückel) : $-\log_{10} \gamma = \frac{0,5 \sqrt{\mu} z^2}{1 + 0,33 \sqrt{\mu}}$, μ désignant la force ionique et z la valence de l'ion considéré.

On doit donc avoir :

$$\log_{10} k - 12 \frac{0,5 \sqrt{\mu}}{1 + 0,33 \sqrt{\mu}} = \text{constante} = K$$

Le tableau suivant donne les résultats des calculs :

	Solu- tion ⁽¹⁾	Titre de l'acide	Propor- tion roséo	Propor- tion sulfato	μ	h	K
Tempéra- ture	(3)	0,013	0,72	0,28	0,077	0,04	- 2,9
	(4)	0,11	0,67	0,33	0,221	0,13	- 3,3
ordinaire	(5)	0,5	0,64	0,36	0,78	0,46	(- 4,4)
45°	(7)	0,013	0,60	0,40	0,072	0,02	- 3,1
»	(9)	1	0,60	0,40	1,554	0,61	(- 5,5)
»	(11)	5	0,65	0,35	7,536	4,66	(- 8,0)

On voit que l'équation s'applique mieux dans ces conditions, sauf pour les plus fortes concentrations acides, pour lesquelles les propriétés des solutions s'écartent trop de la formule de Debye et Hückel.

(¹) Les seules solutions pour lesquelles les calculs aient été faits sont évidemment celles dont l'évolution a été suivie jusqu'à l'équilibre.

CHAPITRE IV

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LES SELS DE SULFATO-PENTAMMINE

On peut prévoir que la transformation en chlorure purpuréo se fera facilement à partir des sels sulfato, ces sels se transformant partiellement en hydrines en solution. En effet, même à froid en présence de $\text{ClH } 1\text{N}$, on observe une précipitation du chlorure. Etudions plus en détail le mécanisme de la transformation, en opérant sur le chlorure sulfato. Ce sel s'obtient par dissolution du sulfate acide dans ClH et précipitation par l'alcool ⁽¹⁾. Le dosage des ions roséo en solution correspond à une proportion d'environ 10 o/o. Le sulfate acide sulfato, au contraire, ne contient à peu près pas d'ions roséo. On sait en effet que les ions sulfato s'hydratent assez rapidement en solution neutre, alors qu'ils sont plus stables en présence d'acide sulfurique ⁽²⁾.

Cherchons, en appliquant la méthode utilisée avec le chlorure oxalato, s'il se produit une transformation en présence d'acide chlorhydrique, comme dans l'eau pure. Une solution de chlorure sulfato dans $\text{ClH } 6\text{N}$ est légèrement chauffée ; on obtient un précipité de chlorure purpuréo. Le filtrat, traité par l'alcool, donne un sel où l'on peut doser l'acidité libre et la proportion de roséo, comme dans le cas des sels oxalato. On constate ainsi que ce précipité renferme,

⁽¹⁾ EPHRAIM et FLUGEL, *Helv. Chim. Acta*, 7 (1924), 726.

Le dosage conductimétrique de ce sel donne une proportion de chlore libre de 12,88 o/o, ce qui est la proportion théorique.

⁽²⁾ P. JOB, *loc. cit.*, p. 95.

en dehors de ClH libre, environ 20 g. o/o de sel roséo. Il semble donc qu'il se forme du sel roséo, en présence d'acide chlorhydrique comme en solution dans l'eau, et peut-être même davantage.

Cependant le dosage conductimétrique par addition de potasse n'est pas très précis; on obtient des résultats plus nets en suivant la réaction par l'étude des spectres. J'ai observé par cette méthode l'évolution d'une solution N/100 du sel sulfato dans de l'acide chlorhydrique de concentration à peu près normale. Les résultats sont les suivants :

Temps	2 j.	4 j.	9 j.
Proportion de sel chloro . .	0	21	27
Sel roséo.	25	38	55
Sel sulfato	75	41	18

Au bout de 9 jours le sel chloro commence à précipiter. Le tableau montre que le sel roséo se forme beaucoup plus vite que le sel chloro. Il est donc clair que le sel chloro ne se forme qu'à partir du roséo. Cette réaction est plus facile à mettre en évidence ici que dans le cas du sel oxalato comme la faible stabilité du sel sulfato en solution pouvait le faire prévoir.

CHAPITRE V

SELS DE CARBONATO-TÉTRAMMINE.

ACTION DES ACIDES SULFURIQUE ET CHLORHYDRIQUE

Les sels carbonato servent de point de départ pour la préparation des autres séries de tétramines, parce qu'on les obtient très aisément, et parce qu'il est facile de les transformer en d'autres séries de sels. On peut donc prévoir qu'ils donneront des réactions de substitution rapides. On sait en effet que sous l'action des acides, même étendus, ils donnent un dégagement immédiat de gaz carbonique; c'est d'ailleurs ce qui explique qu'on les ait d'abord considérés comme des carbonates. Le radical carbonique, alors qu'il est dissimulé par rapport aux sels de calcium par exemple, ne semble donc pas l'être par rapport aux acides. Selon Jorgensen le produit formé par cette réaction est, suivant la concentration en acide, soit un sel acide, soit un sel di-aquo ⁽¹⁾. Il est donc intéressant d'étudier cette transformation de plus près, afin de voir si vraiment, dans le cas de ces sels, on passe directement d'un sel acido à un autre.

L'étude de l'évolution des spectres va nous permettre de déterminer de quelle façon ces sels se transforment. J'ai étudié l'action de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique. Dans les deux cas le spectre obtenu est très différent de celui de l'ion carbonato en milieu neutre et se confond, pour une solution fraîche, avec celui des composés di-aquo (fig. 14), que l'on opère avec l'acide sulfurique de concentra-

(1) *Z. anorg. Chem.*, 2 (1892), 279.

tion 0,5N ou 5N, ou avec l'acide chlorhydrique 0,01N ou 3N, pour le sel à la concentration 0,01N. Il semble donc bien que, même pour des concentrations assez élevées en acide, la réaction primitive soit la formation du sel di-aquo.

Cependant pour être absolument sûr qu'il n'y a pas eu une formation extrêmement rapide du sel acido, qui se serait ensuite décomposé totalement en donnant le sel aquo, on peut vérifier que ce dernier sel va se transformer dans ces conditions en sel acido. Remarquons d'ailleurs qu'une telle instabilité du sel acido formé, pour des concentrations aussi élevées en acide, serait peu vraisemblable.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE

Dans le cas de l'acide sulfurique on constate, après cette formation de sel di-aquo, que les densités d'absorption augmentent peu à peu ; il est vraisemblable que cela est dû à la transformation du sel di-aquo en sel de sulfato-tétrammine. Effectivement la courbe du sel sulfato est toujours située au-dessus de celle du di-aquo, pour les longueurs d'onde employées (470 à 550 m μ) (fig. 14) ; les liqueurs ayant évolué présentent des courbes intermédiaires entre celles de ces deux solutions-témoins.

L'équilibre paraît atteint assez rapidement à la température ordinaire, et la proportion du sel sulfato y est faible. La vitesse de la réaction ne varie pas sensiblement quand la concentration sulfurique passe de 0,5N à 5N. On peut calculer la proportion de sel sulfato formé, à condition d'admettre que la solution du sel sulfato pur ne renferme pas également du di-aquo ⁽¹⁾. Dans une solution 0,01N dans l'acide sulfurique 0,5N, après 30 minutes à 80° C., cette proportion est alors un peu supérieure à 50 o/o.

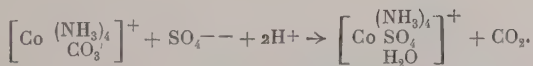
⁽¹⁾ En réalité il est possible qu'elle en contienne un peu, quoiqu'elle soit faite ici en présence d'acide sulfurique 0,5N, ce qui peut faire rétrograder la formation du sel di-aquo (P. JOB, *Thèse*, p. 118).

Ici comme dans le cas du sulfate de chloro-pentammine, l'acide sulfurique à 66° Baumé lui-même ne donne pas lieu à une formation de sel sulfato rapide. Pourtant la réaction de substitution directe ne nécessiterait pas de molécule étrangère ⁽¹⁾ et si ce type de réaction se faisait facilement, on devrait l'observer aussitôt. Or, on constate que par action de l'acide concentré sur le sulfate pulvérisé, il n'y a pas effervescence et dissolution immédiates comme en présence d'acide moins concentré ; le solide met assez longtemps à disparaître pour donner une solution violette du sel sulfato.

Il est donc certain que l'action de l'acide sulfurique a pour effet, jusqu'à des concentrations très élevées, de transformer d'abord le sel carbonato en di-aquo. La production du sel sulfato étant très lente, même en présence d'acide concentré, il est peut-être permis de supposer qu'on ne passe jamais directement du sel carbonato au sulfato et qu'il y a nécessairement formation intermédiaire du composé di-aquo, formation qui serait évidemment très lente dans le cas de l'emploi d'acide concentré, à cause du très faible nombre de molécules d'eau qui restent alors dans le milieu considéré.

Il est probable qu'il se fera une réaction analogue en présence d'acide chlorhydrique. Il m'a semblé inutile, au moins pour les concentrations moyennes en acide, de la suivre à la température ordinaire où on peut prévoir, dans ces conditions, que la formation de sel acido sera assez lente. J'ai opéré uniquement à 80° pour déterminer s'il est alors possible d'aller jusqu'à l'obtention d'un composé di-chloro.

(1) En effet, elle s'écrit :



Au contraire la transformation du sel carbonato en di-aquo sous l'action d'un acide demande une molécule d'eau supplémentaire, ce qui différencie par ailleurs cette réaction de celle d'un acide sur un carbonate.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Après 5 minutes de chauffage à 80° , la solution normale en ClH donne une courbe intermédiaire entre celle des ions di-aquo et chloro-aquo (courbe I, fig. 14). Au bout de 30 minutes le complexe est décomposé en partie et il y a des ions cobalteux dans la liqueur : l'hydroxyde précipite en effet par addition de potasse. Les densités d'absorption de la liqueur deviennent alors plus faibles que pour des solutions qui ne contiendraient qu'un mélange des sels cobaltiques : en effet l'absorption des sels cobalteux est très faible à côté de celle des composés cobaltiques.

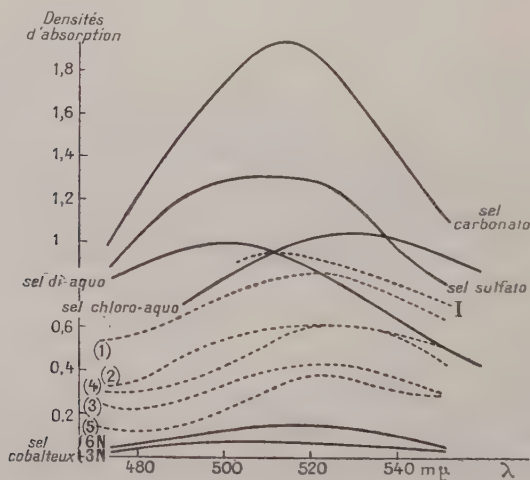


Fig. 14.

J'ai suivi cette réaction plus en détail dans le cas des solutions 3N et 6N. Dans la liqueur de concentration 3N, 3 minutes de chauffage suffisent pour qu'on obtienne du sel cobalteux. En effet la courbe correspondante (courbe (1)) présente pour les longueurs d'onde inférieures à $520\text{ m}\mu$ des valeurs des densités d'absorption plus faibles que celles des compo-

sés cobaltiques qui pourraient se trouver dans la liqueur. Si on compare cette courbe à celle obtenue, pour la même acidité, avec un sel cobalteux, on se rend compte, en examinant les valeurs des absorptions pour les plus petites longueurs d'onde, que le mélange contient encore, en même temps que le sel chloro-aquo, du di-aquo.

Les courbes (2) et (3) sont obtenues pour la même solution après 30 et 60 minutes à 80°. A première vue elles paraissent à peu près intermédiaires entre celles des composés chloro-aquo et cobalteux. Pour le vérifier j'ai appliqué la méthode du diagramme rectiligne ⁽¹⁾. L'erreur sur les faibles absorptions est trop grande pour qu'il soit légitime d'employer les valeurs relatives au sel cobalteux pour cette détermination. On peut alors chercher si les courbes (2) et (3) peuvent s'interpréter par la présence du sel chloro-aquo et d'un seul autre constituant. On voit qu'il n'en est rien et qu'il faut encore admettre la présence du sel di-aquo, au moins dans la première de ces solutions.

En présence d'acide 6N on obtient en environ 3 minutes à 80° une solution où précipite très rapidement par refroidissement le chlorure chloro-aquo, ce qui empêche les mesures. Si on prolonge le chauffage, la décomposition du complexe en sels cobalteux devient bientôt assez importante pour que le sel chloro-aquo reste en solution quelque temps ⁽²⁾. Après 15 et 45 minutes de chauffage, les courbes (4) et (5) obtenues montrent nettement par la même méthode que ci-dessus, à côté du sel chloro-aquo la présence d'un seul autre constituant, qui est évidemment le sel cobalteux ⁽³⁾. On voit donc qu'il n'y a plus de sel di-aquo dans ces solutions.

⁽¹⁾ DARMOIS, *Ann. Chim., Phys.*, 22 (1911), 572.

⁽²⁾ Dans toutes ces solutions si la décomposition en sel cobalteux n'a pas été trop poussée, le chlorure chloro-aquo précipite peu à peu après refroidissement.

⁽³⁾ Le fait que le sel cobalteux soit en réalité un mélange de 3 complexes différents (P. JOB, *Ann. Chim.*, 6 (1936), 97) n'influe évidemment pas sur le raisonnement et on peut considérer ici ces 3 composés comme étant un seul constituant.

Notons d'autre part que la phase solide stable à température modérée pour cette concentration en acide est le chlorure chloro-aquo ; ce résultat sera utilisé plus loin pour la purification de ce sel.

On ne peut pas obtenir de composé di-chloro dans ces conditions.

Jusqu'ici, comme il fallait s'y attendre, pour toutes les concentrations en acide employées, la réaction primitive est donc la formation du sel di-aquo. Essayons si par emploi de l'acide chlorhydrique concentré on obtiendra encore la même réaction.

Le sulfate carbonato solide, par action de ClH concentré, donne un sel rose ; après filtration rapide et lavage à l'alcool, ce produit ne contient pas d'ions sulfuriques. Son dosage potentiométrique donne une proportion de chlore extérieur de 37,1 o/o. Pour le chlorure chloro-aquo et le chlorure di-aquo cette proportion serait respectivement de 28,2 et de 39,5 o/o ; ce sel est vraisemblablement un mélange de ces deux complexes ; le calcul montre alors qu'il contient environ 80 o/o de chlorure di-aquo. Or on a vu plus haut que le chlorure chloro-aquo est plus stable que le sel di-aquo en présence d'acide chlorhydrique ⁽¹⁾ ; si nous avons trouvé du sel di-aquo dans ce mélange, il est donc bien évident que c'est parce qu'il s'est formé transitoirement. On a donc montré que, quelle que soit la concentration en acide, la décomposition du sel carbonato se fait par passage par le sel di-aquo.

On voit ainsi que, pour toutes les concentrations en acide employées, sauf peut-être en présence d'acide sulfurique concentré, la transformation des sels carbonato par les acides sulfurique et chlorhydrique se fait toujours par l'intermédiaire du sel di-aquo. D'ailleurs, même dans le cas d'acide

⁽¹⁾ On peut observer ensuite une transformation du sel chloro-aquo en sel praséo.

sulfurique à 66° B, il n'est pas nécessaire d'imaginer une réaction directe ; si on admet cependant son existence, il est en tous cas certain que, comme dans le cas du sulfate de chloro-pentammine, elle se fait avec un ordre de vitesse extrêmement différent de celui de l'hydratation.

CHAPITRE VI

SELS D'OXALATO-TÉTRAMMINE. ACTION DE L'EAU ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Les sels d'oxalato-tétrammine sont très stables. On sait en effet que le radical oxalique ne précipite pas par l'acétate de calcium, même après vingt-quatre heures, et qu'on peut faire bouillir ces sels avec de l'ammoniaque sans obtenir de sel roséo ⁽¹⁾. Il m'a semblé utile, avant d'étudier l'action d'un acide, d'examiner le comportement de l'ion oxalato en solution aqueuse, afin de contrôler s'il ne se fait réellement pas d'entrée d'eau dans le complexe.

ACTION DE L'EAU

Une solution de chlorure oxalato de concentration 0,025N n'est pas transformée en 11 jours : le spectre n'a pas changé.

Au contraire une solution plus diluée paraît se transformer assez rapidement. J'ai suivi l'évolution d'une solution 0,0037N à l'aide de dosages conductimétriques par addition de baryte titrée.

Si l'eau entre dans le complexe, ce phénomène doit se traduire sur la courbe par un point anguleux. Or les premières courbes des dosages ne présentent aucune discontinuité ; ce sont des droites, de même pente que celles qu'on obtient par addition de baryte dans l'eau pure, ce qui prouve qu'il ne s'est produit aucune réaction, et que, comme la formule donnée par Jorgensen l'indique d'ailleurs, le chlorure oxalato

⁽¹⁾ JORGENSEN, *Z. anorg. Chem.*, **41** (1896), 429.

ne renferme pas d'eau de constitution ⁽¹⁾. Les sels de sulfato-tétrammine au contraire en renferment ⁽²⁾ Il semblerait qu'on dût observer une analogie entre leur formule et celle des composés oxalato, mais ces dosages prouvent qu'il n'en est rien.

Peu à peu apparaît une discontinuité dans la courbe conductimétrique, ce qui montre qu'une dissimulation d'eau s'est produite dans le complexe; il y a donc eu formation de sel di-aquo; les résultats des dosages sont représentés par le tableau suivant (les mesures ont été faites au voisinage de 0°):

Temps	Proportion de sel di-aquo formé
0	0
5 h. . . .	0
24 h. . . .	env. 13 o/o
48 h. . . .	18 o/o
48 h. . . .	20 o/o
52 h. . . .	25 o/o
72 h. . . .	27 o/o

Au bout de 48 heures la solution commence à se troubler légèrement par apparition de l'hydroxyde ⁽³⁾.

Il semble donc que les solutions de sel oxalato, malgré leur grande stabilité, puissent évoluer avec formation de sel di-aquo.

Cette réaction, quand elle se produit en liqueur neutre, est suivie de la précipitation de l'hydroxyde, qui paraît ainsi ne pas se faire directement à partir d'un sel acido.

Puisqu'il se produit une transformation par action de l'eau, on peut peut-être en observer également une en pré-

⁽¹⁾ Le sulfate oxalato a pour formule $\text{SO}_4 \left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{C}_2\text{O}_4 \end{smallmatrix} \right]_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ et il ne perd que difficilement toute l'eau qu'il contient (JORGENSEN, *loc. cit.*). Il serait peut-être intéressant de suivre cette réaction dans son cas et de voir s'il correspond bien à la même série ou s'il appartient à une série de sels oxalato-aquo.

⁽²⁾ P. JOB, *Thèse, Paris*, (1921), 99.

⁽³⁾ On observe souvent cette précipitation de l'hydroxyde dans les solutions neutres de complexes.

sence des acides ⁽¹⁾. J'ai suivi l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorure oxalato, par l'étude des spectres d'absorption.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Si on compare la courbe obtenue avec le chlorure oxalato en solution 0,01N dans ClH 3N ⁽²⁾ à celles correspondant à une solution dans l'eau ou dans l'acide oxalique, on constate que les valeurs des densités coïncident pour ces trois liqueurs, ce qui prouve qu'il ne s'est pas produit de réaction et que le complexe se trouve toujours à l'état de sel oxalato en présence d'acide chlorhydrique. De même le radical oxalique est toujours dissimulé à ses réactifs. Il ne se produit encore aucune réaction en plusieurs mois en présence d'une solution acide de concentration 6N. Le sel est donc très stable en présence de ClH à la température ordinaire.

Cherchons si on peut le transformer en élevant la température. On constate alors qu'il se produit une réaction : une solution de ce sel dans ClH 6N, portée environ 4 heures à 65°, passe du rouge au violet, libère le radical oxalique dissimulé, et laisse déposer un précipité violet de chlorure chloro-aquo.

On peut essayer de déterminer si cette transformation se fait selon le même processus que les précédentes.

La réaction ne semble pas se produire, au moins aussi rapidement, en présence de ClH 3N ; en effet le spectre n'est pas transformé après 5 heures de chauffage d'une telle solution à 65°. J'ai donc opéré uniquement en présence d'acide 6N.

⁽¹⁾ Une seule réaction paraît avoir été signalée : c'est une transformation en chlorure praséo, par action de ClH concentré sur une solution du chlorure dans l'acide sulfurique concentré (JORGENSEN). — J'ai observé la même réaction sans emploi d'acide sulfurique, simplement par action de ClH concentré sur le chlorure oxalato.

⁽²⁾ Une telle solution est sursaturée à la température ordinaire.

La solution primitive présente encore les mêmes densités d'absorption qu'une solution dans l'acide oxalique, ou dans ClH moins concentré. On a donc bien encore affaire ici au sel oxalato. Après 30 minutes à 65° on obtient une faible diminution des absorptions (fig. 15, courbe I); en examinant la figure on constate qu'elle pourrait s'interpréter soit par la formation du sel di-aquo, soit par celle d'un composé cobalteux comme dans le cas de l'action de ClH à chaud sur les sels carbonato. Cependant, comme on n'a pas de précipité vert par la potasse, il semble qu'il ne se soit pas formé de cobalt divalent dans cette solution; la variation de la courbe peut donc provenir de la formation du sel di-aquo. La courbe II obtenue après 2 heures à 65° , montre que le sel chloro-aquo se forme ensuite dans cette liqueur.

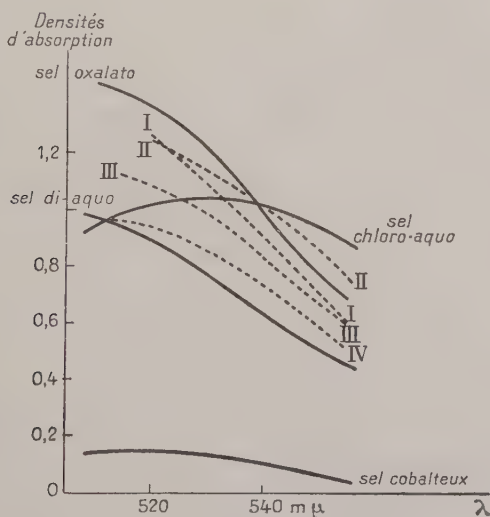


Fig. 15.

Afin d'éviter d'utiliser des solutions sursaturées, j'ai employé une liqueur plus diluée en sel, pour poursuivre l'étude de cette réaction. La concentration de cette solution, déterminée par les

densités spectrales avant transformation, est de 0,005N. Pour permettre de comparer les courbes correspondantes à celles des solutions 0,01N précédentes, il suffit de doubler leurs ordonnées. La courbe primitive coïncide alors avec celle du chlorure oxalato en solution 0,01N. Considérons la courbe correspondant à cette liqueur, après 6 heures de chauffage à 65° (courbe III). La diminution des densités ne paraît pas devoir être imputée à une formation de sel cobalteux, puisqu'il n'y a pas de précipitation de l'hydroxyde par la potasse dans la solution correspondante. Il semble donc bien, ici encore, qu'il y ait formation de sel di-aquo ⁽¹⁾. On pourrait cependant imaginer que le sel cobalteux existe en quantité trop faible pour être décelé par précipitation par la potasse, et cependant en quantité suffisante pour provoquer cette diminution des absorptions attribuée au sel di-aquo. Pour éclaircir cette question considérons les densités d'absorption d'un autre prélèvement : après 9 heures à 65° la solution accuse une transformation importante (courbe IV). Cherchons en appliquant le diagramme rectiligne de Darmois, si on peut expliquer en première approximation cette courbe, uniquement par la présence de deux constituants ; la seule hypothèse qui cadre à peu près avec les valeurs des absorptions est la présence du chloro-aquo et du di-aquo. Le calcul montre qu'on a dans cette hypothèse environ 80 o/o de di-aquo. La précision est assez faible, puisqu'on peut avoir en réalité d'autres composants, en petite quantité, — il peut rester du sel oxalato non décomposé et l'action de la potasse montre qu'on a une proportion d'ailleurs assez faible de sel cobalteux — mais on a cependant une indication sur l'ordre de grandeur des proportions réelles.

(1) Il se fait peu à peu, dans cette solution, une faible précipitation de chlorure chloro-aquo. Ceci ne paraît pas dû à une réaction ultérieure ; en effet, si on redissout à chaud le sel ayant ainsi précipité, la courbe obtenue n'est pas transformée sensiblement. L'ion chloro-aquo doit donc se trouver également, en faible proportion, à côté des ions oxalato et di-aquo, dans ce mélange.

Les erreurs sont trop grandes pour permettre le calcul des constituants à partir de 4 équations, d'une façon analogue à celle employée pour 3 composants. Des proportions trouvées empiriquement et qui coïncident à peu près avec les mesures sont les suivantes :

Sel oxalato	4 o/o
Sel chloro-aquo.	19 o/o
Sel di-aquo	72 o/o
Sel cobalteux	5 o/o

On peut conclure de ces résultats qu'on a certainement du sel di-aquo en forte proportion. Comme, dans les solutions concentrées en acide utilisées, il ne peut être obtenu à partir du chloro-aquo, il semble bien qu'on doive encore admettre sa formation intermédiaire dans la réaction.

La formation du sel chloro-aquo à partir de l'oxalato paraît donc ne pas se faire directement, mais par passage par le sel di-aquo.

On voit ainsi qu'on peut transformer les sels d'oxalato-tétramine, sous l'action d'acide chlorhydrique, à condition d'opérer à température assez élevée. Notons que dans le cas des sels d'oxalato-pentamine cette même transformation est beaucoup plus facile et peut se faire à froid.

CHAPITRE VII

SELS DE CHLORO-AQUO-TÉTRAMMINE

PRÉPARATION DU CHLORURE CHLORO-AQUO

Par action de l'acide chlorhydrique sur les sels carbonato, on a vu qu'il se formait d'abord du sel di-aquo puis du sel chloro-aquo. Pour obtenir le sel chloro-aquo, on peut donc faire agir ClH sur les sels carbonato, en se plaçant dans des conditions où le sel di-aquo sera complètement transformé.

Jorgensen prépare le chlorure chloro-aquo brut par action de ClH « demi-concentré » sur le chlorure carbonato ⁽¹⁾, léger chauffage jusqu'à ce que des cristaux commencent à se déposer et repos 24 heures au froid. Or étant donné ce que nous avons vu précédemment, on peut s'attendre à rencontrer du chlorure di-aquo dans cette préparation. C'est effectivement ce qui se produit, à tel point que par action de l'acide, on observe souvent une précipitation immédiate du sel di-aquo ; d'ailleurs le mode de préparation du chlorure di-aquo, donné également par Jorgensen, est semblable à celui-ci avec la différence qu'on ne tiédit pas la solution et qu'on la filtre aussitôt.

Il semble bien que ce repos de 24 heures au froid soit insuffisant pour transformer le sel di-aquo en chloro-aquo, et le sel précipité quelques jours plus tard paraît du chlorure chloro-aquo plus pur. Cependant Jorgensen ne cite pas le sel di-aquo parmi les produits qui peuvent se trouver avec le

(¹) La méthode de cet auteur revient en effet à le préparer à partir du sel carbonato.

chlorure chloro-aquo ainsi obtenu. Il purifie ensuite ce sel en le transformant en sulfate, par dissolution dans une liqueur légèrement acide, addition de sulfate d'ammonium et repos 24 heures au froid : le sulfate doit alors précipiter. Or je n'ai pu obtenir cette transformation ni pour un produit impur riche en sel di-aquo, ni même pour le sel pur, alors que la présence du sel praséo paraît la favoriser, comme on le verra plus loin.

On peut alors chercher à purifier le sel ainsi obtenu en mettant à profit la stabilité du chlorure chloro-aquo dans les solutions d'acide chlorhydrique 6N (v. p. 52). Si on chauffe environ 10 minutes, à 70°, en présence de ClH 6N, un produit renfermant du sel di-aquo, on observe en effet sa conversion complète en chlorure chloro-aquo. Le chlorure praséo n'est pas décomposé complètement dans ces conditions, mais quand on a affaire à un mélange riche en sel praséo, il est facile de le purifier en précipitant le sulfate chloro-aquo par la méthode de Jorgensen.

ACTION DE L'ACIDE OXALIQUE SUR LE CHLORURE ET LE NITRATE

Jorgensen prépare les sels d'oxalato-tétramine à partir de chlorure chloro-aquo chauffé avec de l'acide oxalique à 10 o/o. J'ai opéré dans les mêmes conditions pour suivre la réaction en détail, mais avec des solutions plus diluées en sel (0,01N.) Pour cette étude il aurait été plus correct en principe d'employer l'oxalate chloro-aquo, mais pour une concentration en sel si faible relativement à celle de l'acide, les ions chlore extérieurs sont en très petite proportion à côté des ions oxaliques, et on peut admettre qu'ils n'influenceront pas la réaction.

Comparée avec l'absorption du chlorure chloro-aquo dans l'eau, celle obtenue en présence d'acide montre un assez fort accroissement des densités. Cette variation peut n'être due

qu'au déplacement du spectre en milieu acide, et non pas à une transformation du sel chloro-aquo. Pour déterminer s'il y a une sortie de chlore, au lieu d'employer le chlorure, il est plus commode d'opérer avec le nitrate chloro-aquo. Ce sel en solution oxalique présente une courbe d'absorption identique à celle du chlorure, ce qui montre que les deux sels sont dans le même état; de plus on constate facilement que dans la solution du nitrate il n'y a pas de chlore libre. Le sel dissous en liqueur oxalique est donc bien sous la forme chloro-aquo.

Deux prélèvements de chlorure chloro-aquo en solution oxalique ont été chauffés 30 minutes, l'un à 60° C, l'autre à 90°. Alors que dans l'eau pure à 60° la formation du sel di-aquo est très rapide, suivie d'ailleurs très vite d'une décomposition du sel, ici, les courbes d'absorption sont sensiblement intermédiaires entre celles du chloro-aquo en milieu acide et de l'oxalato.

La courbe obtenue pour la solution portée à 90° est très voisine de celle de l'oxalato; il s'est donc formé une très grande proportion de sel oxalato dans cette liqueur. Dans la solution portée à 60°, la proportion de sel oxalato est d'environ 50 o/o (1).

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction on peut concevoir deux hypothèses: ou bien on a effectivement une formation directe de l'ion oxalato à partir du chloro-aquo, ou bien il se forme d'abord une petite quantité de sel di-aquo, qui réagit rapidement sur l'acide oxalique pour former le composé oxalato.

Or on constate que le sel oxalato se forme aussi rapidement à 60° à partir du sel di-aquo lui-même qu'à partir du chloro-aquo; il est donc plus vraisemblable d'admettre que dans les deux cas on a affaire à l'action de l'acide oxalique

(1) Cette liqueur évolue ensuite en quelques jours à la température ordinaire par transformation du sel chloro-aquo en di-aquo.

sur le sel di-aquo que de supposer que ces deux réactions différentes s'effectuent avec la même vitesse.

L'évolution des solutions à la température ordinaire va permettre de mieux résoudre la question. La réaction se produit dans ces conditions d'une façon différente : on a pendant plusieurs jours des courbes telles que (1) (fig. 16) en 18 heures, intermédiaires entre celles du chloro-aquo et du di-aquo, où la proportion de di-aquo croît avec le temps, puis on voit apparaître peu à peu le sel oxalato (courbe (2) en 186 heures). Il est donc bien évident que ce sel ne se forme qu'à partir du di-aquo à cette température.

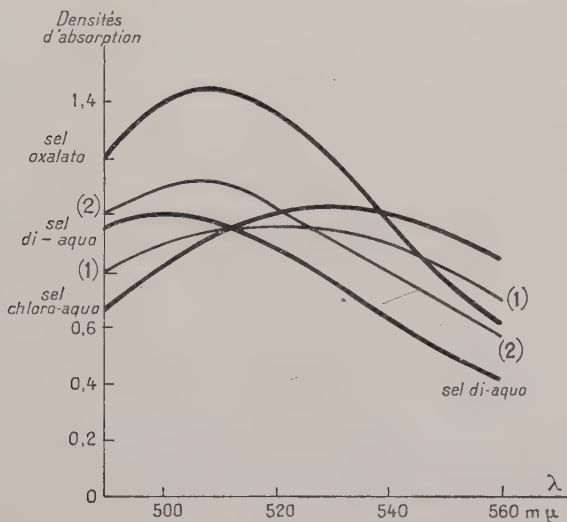


Fig. 16.

On peut admettre que les réactions sont les mêmes à température plus élevée et que seules varient leurs vitesses relatives. La formation du sel di-aquo est particulièrement rapide à froid, et celle de l'oxalato à chaud. Il en résulte que, à chaud, il ne peut y avoir qu'une très faible proportion de di-aquo dans la liqueur, qui paraît ainsi ne contenir que

des sels chloro-aquo et oxalato, tandis qu'à froid on peut facilement suivre la succession des deux réactions.

Le mécanisme de la transformation est donc toujours semblable à celui des cas précédents.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR LE NITRATE CHLORO-AQUO

Le nitrate se prépare normalement par double décomposition à partir du chlorure.

J'ai suivi l'évolution d'une solution de concentration $2N/1000$ en Co, la concentration en acide nitrique étant de $0,02N$, $0,5N$ et $2N$, par dosage potentiométrique des ions Cl^- libres. J'ai vérifié que la sortie de chlore finit par devenir totale. Les résultats des mesures sont représentés par la courbe suivante (température : $14^{\circ}5 \pm 0^{\circ}5$; solutions conservées à l'obscurité) :

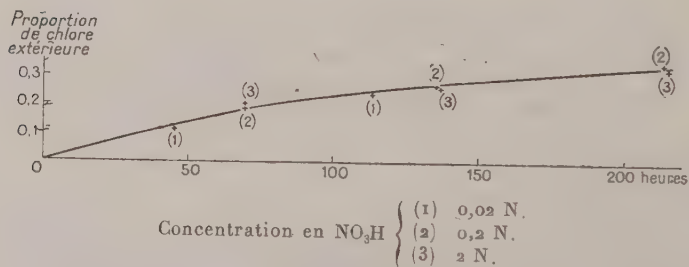


Fig. 17.

On constate que la vitesse de réaction ne varie pas avec la concentration nitrique, ce qui est la preuve d'une réaction monomoléculaire, comme dans tous les cas précédents ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Brønsted indique pour ce même ion une influence de la concentration en ions H^+ qui n'est pas sensible ici (*Z. phys. Chem.*, 122 (1926), 383).

SULFATE DE CHLORO-AQUO TÉTRAMMINE.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE

On a vu plus haut que le sulfate ne peut pas s'obtenir par double décomposition à partir du chlorure chloro-aquo pur ; il est nécessaire d'employer un chlorure chloro-aquo impur, qui contienne, semble-t-il, du chlorure praséo. En effet, en mélangeant du chlorure pur soit à du sel di-aquo, soit à du sel praséo, soit à un mélange de ces deux sels, et en opérant ensuite avec ces produits suivant la méthode de Jorgensen citée ci-dessus, je n'ai obtenu des cristaux en quantité appréciable que dans le cas de l'addition du chlorure praséo au sel chloro-aquo pur employé ⁽¹⁾. Peut-être ce fait est-il simplement dû à une augmentation de solubilité du chlorure dans l'eau acidulée, sous l'action du sel praséo ; peut-être y a-t-il au contraire une véritable différence de structure entre le sulfate chloro-aquo d'une part, et le chlorure et le nitrate de l'autre. Nous reviendrons plus loin sur cette question.

En essayant par la méthode de Jorgensen de préparer le sulfate à partir du chlorure chloro-aquo pur, comme on vient de le voir on n'obtient pas de précipitation immédiate de ce sel par le sulfate d'ammonium. Par évaporation de la solution on obtient un produit assez différent : on dissout le chlorure pur dans SO_4H_2 dilué (environ 0,05N) et on verse dans la solution des cristaux de sulfate d'ammonium, puis on évapore lentement sur SO_4H_2 ; la liqueur violette devient peu à peu rouge et les cristaux de ce sel déposent au bout de quelques jours ⁽²⁾.

Ce sel se présente sous la forme de gros cristaux rouge foncé. Son spectre d'absorption est un peu différent de ceux des sulfates chloro-aquo et di-aquo. Si on le broie en présence d'un peu d'eau il reste une poudre rouge, et la solution filtrée, évaporée,

⁽¹⁾ J'ai vérifié que le chlorure praséo seul ne donne pas de précipité dans ces conditions.

⁽²⁾ Dans certaines préparations, en poursuivant l'évaporation, j'ai obtenu ensuite des cristaux de sulfate chloro-aquo.

laisse déposer des cristaux blancs de sulfate d'ammonium en même temps que des cristaux rouges.

Ceci montre que le sel primitif a une formule voisine de $L = nM$, $n'SO_4Am_2$, si on représente schématiquement par M la formule de la poudre obtenue en présence d'eau. (Le sel M obtenu, en présence d'une solution de SO_4Am_2 reforme d'ailleurs le sel primitif.)

Analyses de L.

Co o/o : 14,32, 14,37, 14,17. Moyenne 14,29 : 0,2422 at. de Co pour 100 g.

SO_4 o/o (calc. en SO_4H_2) : 46,71, 46,50. Moyenne 46,60 : 0,4755 mol. SO_4 pour 100 g.

NH_3 o/o : 25,13, 25,08, 25,04. Moyenne 25,08 : 1,475 mol. NH_3 pour 100 g.

Cl o/o : 4,77, 4,71, 4,50. Moyenne 4,66 : 0,1313.

Dosages potentiométriques : 0,1222, 0,1316, 0,1332. } Moyenne : 0,1301 at. Cl pour 100 g.

Tout SO_4 est libre : dosage par la benzidine SO_4H_2 o/o = 45,6. Cl précipite par NO_3Ag , même en liqueur acide ; il est donc libre.

Analyses de M.

Co o/o : env. 18,01 ; environ 0,30 at. pour 100 g.

SO_4 o/o (en SO_4H_2) : 44,64 ; 0,4555 mol. pour 100 g.

NH_3 o/o : 24,82, 24,82 ; 1,460 mol. pour 100 g.

Cl o/o : 0.

Dosages conductimétriques de ces sels par KOH et par $Ba(OH)_2$.

Pour le sel L on a une première inflexion pour 0,22 équivalent pour 100 g. et une deuxième pour 0,66 équivalent (moyenne des dosages, mais la précision est assez faible). Le rapport entre la conductibilité de ce dernier point et celle du début est $\frac{1}{1,7}$.

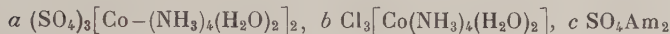
comme dans le cas du sulfate di-aquo ⁽¹⁾. Dans le cas d'un mélange d'une pentammine et d'une tétrammine la courbe est différente et paraît montrer qu'à chaque instant les deux sels réagissent à la fois ; la diminution de conductibilité est alors plus faible ; il est donc probable qu'on a un corps voisin des tétrammines comme il fallait s'y attendre.

(¹) P. JOB, *Thèse*, p. 49.

Pour le sel M on a un point d'inflexion pour environ 0,33 équivalent pour 100 g. mais la diminution de conductibilité ne se produit avec le même rapport que précédemment que quand on opère en présence de SO_4Am_2 (alors que le sulfate d'ammonium seul par la baryte donne seulement un palier dans les mêmes conditions).

Ces dosages ont été faits assez rapidement, mais la conductibilité diminue peu à peu à chaque addition de réactif; si on attendait qu'elle se fixe pour chaque mesure, on obtiendrait des courbes d'allure différente.

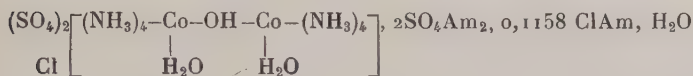
Une formule du type



ne s'accorde pas avec les dosages.

Il en est de même pour un composé hydroxo-aquo.

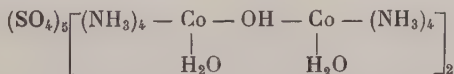
La formule suivante :



correspond à la composition :

Co : 0,2431 at. o/o; SO_4 : 0,4862 mol. o/o; NH_3 : 1,473 mol. o/o ;
Cl : 0,1357 at. o/o; H_2O dissimulé : 0,2431 à 0,3646 suivant la réaction supposée; Am : 0,5003 o/o.

La formule correspondante serait alors pour M :



Co : 0,3656; SO_4 : 0,4570; NH_3 : 1,4624; H_2O dissimulé : 0,3656 à 0,5484.

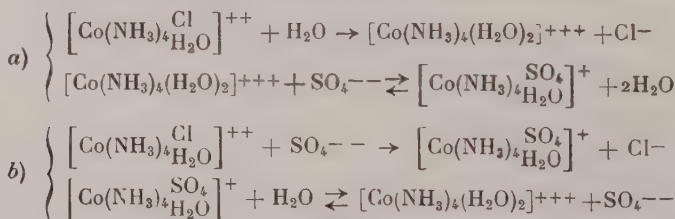
On voit que ces formules répondent assez bien aux analyses, sauf en ce qui concerne les dosages conductimétriques, dont elles peuvent cependant expliquer l'allure générale. (Peut-être ne faut-il d'ailleurs pas attacher trop d'importance à ces dosages, étant donné que l'action de la baryte s'exerce très lentement, et que les dosages ont été faits sans précautions spéciales.)

Action de l'acide sulfurique sur le sulfate chloro-aquo.

Le sulfate chloro-aquo solide n'est pas transformé, même en plusieurs mois, en présence d'acide sulfurique de concentration 0,5 et 5N, ni d'ailleurs en solution dans l'eau pure.

L'évolution des spectres montre qu'en solution il se forme du sel sulfato et du sel di-aquo; pour se rendre compte avec plus de précision de l'ordre des réactions, on peut les étudier par un dosage potentiométrique du chlore libéré. On constate que la sortie du chlore finit toujours par devenir complète. D'autre part l'étude des spectres d'absorption des sels di-aquo et sulfato en solution sulfurique montre qu'il s'établit un équilibre entre les deux ions complexes correspondants. On peut déduire de ces faits que c'est la réaction directe de sortie du chlore qui est totale, et qu'il ne s'agit pas d'un déplacement d'équilibre dû à une réaction totale consécutive.

On doit donc choisir entre les deux hypothèses suivantes :



Le tableau suivant donne le résultat des mesures, et le calcul des constantes de vitesse, effectué en supposant la réaction monomoléculaire (K_1 , hypothèse a), et bimoléculaire (K_2 , hypothèse b); x représente la proportion de chlore libérée, et c et c' les concentrations initiales en sel et en ions SO_4^{--} ; on a :

$$K_1 = -\frac{\log_{10}(1-x)}{t} \text{ et } K_2 (c' - c) = \frac{\log_{10} \frac{1 - \frac{c}{c'} x}{1 - x}}{t} .$$

Titre de l'acide		t (en heures)	x	K_1	$K_2(c' - c)$	K_2
5N	$c = 0,01\text{ N}$ $c' = 2,5\text{ N}$	28	0,201	$3,48 \times 10^{-3}$		
		76	0,422	3,13 »		
		100	0,542	3,39 »		
			Moy.	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$
2N	$c = 0,01$ $c' = 1$	28	0,276	$5,01 \times 10^{-3}$		
		76	0,502	5,13 »		
		288	0,964	5,00 »		
			Moy.	$5,05 \times 10^{-3}$	$5,05 \times 10^{-3}$	$5,05 \times 10^{-3}$
0,5N	$c = 0,01$ $c' = 0,26$	28	0,321	$6,01 \times 10^{-3}$	$5,82 \times 10^{-3}$	
		76	0,62	5,57 »	5,43 »	
		100	0,713	5,42 »	5,30 »	
			Moy.	$5,66 \times 10^{-3}$	$5,52 \times 10^{-3}$	22×10^{-3}
0,2N	$c = 5 \times 10^{-3}$ $c' = 107 \times 10^{-3}$	6,25	0,088	$(6,42) \times 10^{-3}$	$6,13 \times 10^{-3}$	
		25	0,297	6,13 »	5,88 »	
		53	0,522	6,05 »	5,84 »	
		77	0,663	6,13 »	5,95 »	
		270	0,969	(5,58) »	5,47 »	
			Moy.	$6,10 \times 10^{-3}$	$5,89 \times 10^{-3}$	58×10^{-3}
0,05N	$c = 6,25 \times 10^{-3}$ $c' = 31,75 \times 10^{-3}$	19,5	0,243	$6,19 \times 10^{-3}$	$5,10 \times 10^{-3}$	
		49,5	0,508	6,22 »	5,29 »	
		73	0,643	6,12 »	5,32 »	
		115	0,787	(5,84) »	5,21 »	
		263,5	0,952	(5,00) »	4,66 »	
			Moy.	$6,18 \times 10^{-3}$	$5,23 \times 10^{-3}$	205×10^{-3}
	$c = 3,125 \times 10^{-3}$ $c' = 28,625 \times 10^{-3}$	23,75	0,308	$6,74 \times 10^{-3}$	$6,12 \times 10^{-3}$	
		47,5	0,506	6,45 »	5,93 »	
		70,5	0,651	6,48 »	6,02 »	
		94,75	0,747	6,30 »	5,91 »	
		144,8	0,883	(6,45) »	6,14 »	
		168	0,904	(6,06) »	5,80 »	
			Moy.	$6,48 \times 10^{-3}$	$6,02 \times 10^{-3}$	236×10^{-3}

Les moyennes ont été faites en écartant les déterminations pour lesquelles x est voisin de 0 ou de 1, l'erreur étant grande pour ces valeurs.

Titre de l'acide		<i>t</i> (en heures)	<i>x</i>	K_1	$K_2(c' - c)$	K_2
0,02N	$c = 6,25 \times 10^{-3}$ $c' = 16,47 \times 10^{-3}$					
		17	0,231	$6,72 \times 10^{-3}$	$4,37 \times 10^{-3}$	
		48	0,498	6,23 »	4,34 »	
		71	0,643	6,29 »	4,58 »	
		190	0,918	5,72 »	4,74 »	
			Moy	$6,41 \times 10^{-3}$	$4,43 \times 10^{-3}$	433×10^{-3}
	$c = 3,125 \times 10^{-3}$ $c' = 13,345 \times 10^{-3}$					
		6,25	0,000	$6,55 \times 10^{-3}$	$5,07 \times 10^{-3}$	
		24,17	0,313	6,75 »	5,38 »	
		48,25	0,506	6,35 »	5,21 »	
		54,5	0,538	6,15 »	5,08 »	
		96,25	0,755	6,35 »	5,47 »	
		120	0,803	5,88 »	5,13 »	
			Moy	$6,40 \times 10^{-3}$	$5,28 \times 10^{-3}$	517×10^{-3}

Pour une même concentration acide, on voit que, quelle que soit l'hypothèse, il y a sensiblement une constante vérifiable. Mais les valeurs de K_2 pour différentes concentrations acides varient dans des proportions excessives; au contraire K_1 tend vers une constante vraie quand la concentration sulfurique décroît. La diminution de la vitesse de réaction observée pour les fortes concentrations sulfuriques peut s'expliquer par une action catalytique des ions H^+ ⁽¹⁾.

Les résultats du calcul de la constante ne sont donc compatibles qu'avec l'existence d'une réaction monomoléculaire.

Différences entre le sulfate chloro-aquo d'une part et le nitrate et le chlorure d'autre part.

Le nitrate se prépare facilement par double décomposition à partir du chlorure pur, alors que le sulfate n'est obtenu qu'à partir du chlorure impur.

(1) Cette action a été observée par BRÖNSTED, *Z. phys. Chem.*, 122 (1926), 383.

Le sel solide est plus violet dans le cas du sulfate que pour les autres sels, plutôt rouges.

En solution dans un acide, les spectres sont assez semblables aux environs du maximum d'absorption (530 m μ), mais une différence assez nette se fait sentir entre les longueurs d'onde 580 à 630 ; cette variation n'est cependant pas comparable à ce qui se passe pour les sels de $\left[\text{Co en}_2 \overset{\text{Cl}}{\text{H}_2\text{O}} \right]$ cis et trans, où les courbes des deux isomères diffèrent à la fois par la position et l'intensité du maximum.

La vitesse de sortie du chlore varie dans le sulfate quand la concentration sulfurique varie, alors qu'elle ne varie pas et est beaucoup plus faible dans le cas du nitrate, quand la concentration nitrique varie. En solution aqueuse, le chlore sort très nettement aussitôt dans le sulfate, alors que dans le nitrate on n'a de précipité immédiat par le nitrate d'argent que près du point d'ébullition.

En solution sulfurique du sulfate chloro-aquo, l'addition de ClH donne un précipité vert de chlorure praséo ⁽¹⁾. La même réaction essayée sur le chlorure donne un précipité violet qui doit être un mélange de sels chloro-aquo (chlorure et sulfate).

S'il ne s'agit pas d'une isomérisie cis-trans, on a peut-être des composés dans un état de polymérisation différent ; dans ces conditions la forme la plus simple doit, semble-t il, être attribuée au chlorure et au nitrate, qu'on peut préparer normalement à partir des sels carbonato et di-aquo.

⁽¹⁾ JORGENSEN, *J. prakt. Chem.*, 42 (1890), 212.

CONCLUSION

Ce travail avait pour but d'étudier la substitution des radicaux acides les uns aux autres à l'intérieur des complexes du type acido.

J'ai examiné, dans la série des cobalti-pentammines, l'action des acides oxalique et sulfurique sur les sels chloro et celle de l'acide chlorhydrique sur les sels oxalato et sulfato ; dans la série des cobalti-tétrammines, l'action des acides sulfurique et chlorhydrique sur les sels carbonato et celle de l'acide chlorhydrique sur les sels oxalato ; ayant constaté une différence de constitution entre le chlorure et le nitrate chloro-aquo d'une part, et le sulfate de l'autre, j'ai étudié séparément ces deux types de sels : j'ai fait évoluer le chlorure et le nitrate en présence d'acide oxalique et d'acide nitrique (l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorure chloro-aquo a été examinée en fait dans le cas du sel carbonato), et le sulfate en présence d'acide sulfurique.

L'évolution de ces complexes a été suivie à la fois sur le solide et en solution. La transformation du solide est plus facile à observer par des méthodes chimiques. Une transformation a été constatée effectivement pour tous les complexes étudiés ; dans le cas des sels d'oxalato-tétrammine, sels considérés comme très stables, elle ne semble pas avoir été signalée jusqu'ici ; ce sont d'ailleurs les seuls composés pour lesquels, en solution acide moyennement concentrée, cette transformation ne se produise pas à froid. Au cours de cette étude un dosage conductimétrique du radical oxalique libre a été décrit, quelques composés nouveaux ont été obtenus, les conditions de préparation du chlorure chloro-aquo

ont été précisées, et la variation de vitesse de la transformation du sulfate de chloro-pentammine en fonction de la concentration sulfurique a pu être prévue à partir de la solubilité de ce sel. Toutefois cette méthode ne permet pas de tirer de conclusions sur le mécanisme de la réaction. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-joint.

Quant à l'étude des solutions, qui nécessite des méthodes physiques d'examen, elle donne des résultats plus intéressants à cet égard. J'ai selon les cas étudié les solutions soit par l'emploi de dosages conductimétriques ou potentiométriques, soit en calculant les proportions des constituants présents dans le mélange à partir de mesures d'absorption : on peut avoir en solution deux sels acido et éventuellement un sel aquo (pour certaines solutions on a dû envisager en outre la présence d'un quatrième constituant, le sel cobalteux).

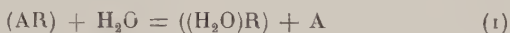
Cette étude a montré qu'il n'est jamais nécessaire d'admettre une réaction de substitution directe ; l'évolution des solutions peut toujours s'expliquer par une transformation intermédiaire en sel aquo. Il est cependant possible qu'il se produise une réaction directe pour de très fortes concentrations en acide sulfurique, mais sa vitesse est alors tellement faible à côté de celle d'une formation du sel aquo, qu'on peut conclure que le remplacement direct d'un radical acide par un autre, s'il est possible, ne s'effectue que très difficilement.

Le seul cas pour lequel cette transformation intermédiaire manque de netteté est celui des sels oxalato ; or ces sels étant très stables en solution, il est évident qu'il n'y aura jamais une forte proportion de sel aquo dans leurs solutions, alors que le déplacement de cet équilibre entre sel oxalato et sel roséo sous l'action d'un acide sera rapide. C'est ce qui explique qu'il soit plus difficile de mettre en évidence les ions roséo ici que dans les autres cas. D'ailleurs à côté des résultats expérimentaux obtenus qui sont en faveur de cette

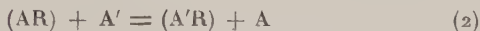
	Acide	Sels en équilibre au début de la réaction	Sels en équilibre après transformation de la solution
PENTAMMINES			
<i>Sels chloro :</i>			
Oxalate	$C_2O_4H_2$	$C_2O_4 \left[\begin{smallmatrix} (NH_3)_5 \\ Co \\ Cl \end{smallmatrix} \right]$, $2C_2O_4H_2$, H_2O	$C_2O_4 \left[\begin{smallmatrix} (NH_3)_5 \\ Co \\ C_2O_4 \end{smallmatrix} \right]_2$, $4C_2O_4H_2$
Sulfate.	SO_4H_2 r3 à 48 o/o	$3SO_4 \left[\begin{smallmatrix} (NH_3)_5 \\ Co \\ Cl \end{smallmatrix} \right]$, $2SO_4H_2$	$Cl_2 \left[\begin{smallmatrix} (NH_3)_5 \\ Co \\ Cl \end{smallmatrix} \right]$ pur ou mêlé de sulfate.
<i>Sels oxalato</i>	ClH		$Cl_2 \left[\begin{smallmatrix} (NH_3)_5 \\ Co \\ Cl \end{smallmatrix} \right]$
<i>Sels sulfato</i>	ClH		$Cl_2 \left[\begin{smallmatrix} (NH_3)_5 \\ Co \\ Cl \end{smallmatrix} \right]$
TÉTRAMMINES			
<i>Sels carbonato</i>			
	SO_4H_2	Sels di-aquo	$Cl_2 \left[\begin{smallmatrix} (NH_3)_4 \\ Co \\ ClH_2O \end{smallmatrix} \right]$
	ClH jusqu'à 6N	Sels di-aquo	$Cl_2 \left[\begin{smallmatrix} (NH_3)_4 \\ Co \\ ClH_2O \end{smallmatrix} \right]$ et chlorure praséo.
	ClH concentré	Sels di-aquo	$Cl \left[\begin{smallmatrix} (NH_3)_4 \\ Co \\ C_2O_4 \end{smallmatrix} \right]$ à la température ordinaire.
<i>Sels oxalato</i>			
	ClH jusqu'à 6N		$Cl_2 \left[\begin{smallmatrix} (NH_3)_4 \\ Co \\ ClH_2O \end{smallmatrix} \right]$ à 65° en présence de ClH 6N.
	ClH concentré		$Cl_2 \left[\begin{smallmatrix} (NH_3)_4 \\ Co \\ ClH_2O \end{smallmatrix} \right]$ et chlorure praséo.
<i>Sels chloro-aquo :</i>			
Chlorure	ClH		$Cl_2 \left[\begin{smallmatrix} (NH_3)_4 \\ Co \\ ClH_2O \end{smallmatrix} \right]$
Sulfate.	SO_4H_2 jusqu'à 5N		$SO_4 \left[\begin{smallmatrix} (NH_3)_4 \\ Co \\ ClH_2O \end{smallmatrix} \right]$

hypothèse, remarquons encore que la formation des sels oxalato à partir des composés chloro se fait d'une façon analogue à celle des autres ammines, par exemple à celle des composés sulfato; il est donc extrêmement probable qu'il n'y a aucune différence essentielle entre ces deux groupes de composés et que leur transformation se fait de même par l'intermédiaire du sel aquo.

Ainsi la réaction qu'on observe primitivement est de la forme :



et non :



A et A' représentant des radicaux acides et R la partie de l'ion complexe qui ne prend pas part à la réaction. On peut se demander pourquoi on n'observe pas en fait la réaction (2) : si la substitution ne se faisait qu'après une véritable élimination du radical primitif A, il n'y aurait aucune raison pour qu'il ne se formât pas aussi facilement des sels acido (A'R) que des sels aquo, surtout dans des solutions concentrées en acide. Il semble alors nécessaire de faire appel à l'hypothèse d'un produit d'addition intermédiaire, avant l'élimination du radical A. Ce composé, évidemment très instable, ne pourrait être que de la forme $\left[\begin{smallmatrix} A \\ H_2O \end{smallmatrix} R \right]$. Il est en effet explicable qu'il ne puisse pas se faire un composé de la forme $\left[\begin{smallmatrix} A \\ A' \end{smallmatrix} R \right]$ puisque, même parmi les complexes stables, on ne connaît presque pas de composés renfermant à côté du radical chlorhydrique le radical sulfurique ou oxalique, ni de composés contenant à la fois les radicaux CO_3^{--} et SO_4^{--} ou CO_3^{--} et Cl^- (un seul composé de ce type paraît exister parmi les complexes du cobalt; c'est un complexe de formule $\left[CoCl(NH_3)_3(C_2O_4)(H_2O) \right]$). Ce produit instable $\left[\begin{smallmatrix} A \\ H_2O \end{smallmatrix} R \right]$, par action de masse de l'eau, comme on n'a pas un excès d'ions A

libres, se transforme en ion aquo $((\text{H}_2\text{O})\text{R})$. De même on a ensuite formation d'un ion instable $\left[\begin{smallmatrix} \text{A}' \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{R} \right]$ qui, par action de masse de l'eau et des ions A' , se transforme partie en $((\text{H}_2\text{O})\text{R})$ et partie en $(\text{A}'\text{R})$.

Quoi qu'il en soit de la cause de la réaction, on peut donc dire qu'en principe il suffit d'étudier l'action de l'eau sur les complexes, et l'action d'un acide sur les dérivés formés, pour connaître en détail la transformation qui se produirait directement. En fait ce n'est possible que pour les complexes dont la stabilité en solution n'est pas trop forte, mais si on pouvait examiner dans tous les cas l'action de l'eau sur un sel acido par des méthodes assez sensibles, l'équilibre entre sel acido et sel aquo ainsi décelé donnerait probablement la clé des transformations du complexe.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER. — Action de l'acide oxalique sur les sels de chloro-pentammine	5
CHAPITRE II. — Action de l'acide chlorhydrique sur les sels d'oxalato-pentammine	18
CHAPITRE III. — Action de l'acide sulfurique sur les sels de chloro-pentammine	29
CHAPITRE IV. — Action de l'acide chlorhydrique sur les sels de sulfato-pentammine	45
CHAPITRE V. — Sels de carbonato-tétrammine. Action des acides sulfurique et chlorhydrique	47
CHAPITRE VI. — Sels d'oxalato-tétrammine. Action de l'eau et de l'acide chlorhydrique	54
CHAPITRE VII. — Sels de chloro-aquo-tétrammine.	60
Préparation du chlorure chloro-aquo	60
Action de l'acide oxalique sur le chlorure et le nitrate.	61
Action de l'acide nitrique sur le nitrate	64
Sulfate chloro-aquo. Action de l'acide sulfurique	65
CONCLUSION	72

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les couches monomoléculaires.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 20 janvier 1942.

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

PAUL MONTEL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

GILBERT GIDEL.

